Postverlagsort Berlin

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

167. BAND, 1. HEFT

MIT 11 ABBILDUNGEN IM TEXT

(ABGESCHLOSSEN AM 11. APRIL 1959)

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J. F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Z. analyt. Chem.

Fresenius' Zeitschrift für analytische Chemie

Begründet 1862 und herausgegeben bis Band 20 (1881) von *C. Remigius Fresenius*, bis Band 36 (1897) von *C. Remigius* und *Heinrich Fresenius*, Band 37—58 herausgegeben von *Heinrich* und *Wilhelm Fresenius* und *Ernst Hinz*, Band 59 (1920) bis Band 105 von *Wilhelm Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 105 (1936) von *Remigius* und *Ludwig Fresenius*, Band 106—127 (1944) von *Remigius Fresenius*, Band 128 (1948) herausgegeben von *A. Kurtenacker* und ab Band 129 (1949) von *W. Fresenius* und *A. Kurtenacker*. Bis Band 59 (1919) Wiesbaden, C. W. Kreidel, Band 59—62 (1922) Wiesbaden, C. W. Kreidel, und München, J. F. Bergmann, Band 53—127 (1944) München, J. F. Bergmann, ab Band 128 (1948) München, Bergmann und Berlin, Springer.

Die **„Zeitschrift für analytische Chemie"** erscheint nach Maßgabe des eingehenden Materials in Heften, die zu Bänden vereinigt werden. Der Preis des Bandes beträgt DM 54,—. Sie bringt als „Originalabhandlungen" selbständige Untersuchungen aus allen Gebieten der analytischen Chemie.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskripts und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht. Grundsätzlich dürfen nur Arbeiten eingereicht werden, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind, und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen der Autor sich verpflichtet.

Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme, Mikrophote u. ä. von den Zeitschriftenheften, von einzelnen Beiträgen oder von Teilen daraus herzustellen.

Der „Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie" enthält, zum Teil in Form von Sammelberichten, kritische Referate über die auf den einzelnen Gebieten an anderer Stelle veröffentlichten Arbeiten über analytische Chemie.

Originalarbeiten und alle sie betreffenden Zuschriften sind zu richten an die

Redaktion der Zeitschrift für analytische Chemie,
Wiesbaden, Kapellenstraße 11/15.

Für Originalabhandlungen wird ein Unkostenersatz von DM 32,— je Druckbogen, jedoch nicht mehr als $1^1/_2$ Druckbogen für einen Beitrag vergütet.

Die Mitarbeiter erhalten von ihrer Arbeit zusammen 40 Sonderdrucke.

Auf möglichst rasche Veröffentlichung der eingelaufenen Arbeiten wird besonderer Wert gelegt.

Springer-Verlag
Heidelberg, Neuenheimer Landstraße 28—30
Fernsprecher 27901
Berlin-Wilmersdorf, Heidelberger Platz 3
Fernsprecher 830301

J. F. Bergmann
München 27, Trogerstraße 56
Fernsprecher 440535

Band 167 **Inhaltsverzeichnis** Heft 1

Originalabhandlungen

Seite

Rao, G. Gopala, and T. P. Sastri, Phthalocyanines as Oxidation-Reduction Indicators. Part V. Titration of Iron(II), Uranium(IV) and Molybdenum(V) with Sodium Vanadate 1

Amin, A.-A. M., A. A. Abd El Raheem and F. A. Osman, Eriochrome Black A as Reagent for Spectrophotometric. Microdetermination of Cobalt in Presence of Nickel. With 5 Figures in the Text 8

Reiss, R., Säure-Base-Titrationen in Acetanhydrid 16

Schulek, E., K. Burger und M. Fehér, Kann die säurehaltige Vorlage in der Kjeldahl-Destillation durch eine mit ausgekochtem Wasser beschickte ersetzt werden? 28

Jurečeк, M., und P. Kozák, Charakterisierung der in der Fett- und Seifenindustrie verwendeten Carbonsäuren durch Oxydation mit Chromsäure. Mit 1 Textabbildung 32

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

FRESENIUS'
ZEITSCHRIFT
FÜR ANALYTISCHE CHEMIE

BEGRÜNDET VON REMIGIUS FRESENIUS

UNTER MITWIRKUNG DER FACHGRUPPE ANALYTISCHE CHEMIE
DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER
VERTRETEN DURCH
H. KIENITZ W. KOCH H. LUTHER H. SPECKER

HERAUSGEGEBEN VON

W. FRESENIUS UND A. KURTENACKER

167. BAND

MIT 83 ABBILDUNGEN IM TEXT

SPRINGER-VERLAG BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG
J.F. BERGMANN · MÜNCHEN
1959

Alle Rechte, einschließlich das der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten
Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages
ist es auch nicht gestattet, diesen Band, einzelne Beiträge oder Teile daraus
auf photomechanischem Wege (Photokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen
Springer-Verlag OHG, Berlin · Göttingen · Heidelberg
Printed in Germany

Druck: Wiesbadener Graphische Betriebe GmbH

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in dieser Zeitschrift berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, daß solche Namen im Sinn der Warenzeichen- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften

Inhalt des 167. Bandes

Originalabhandlungen

Seite

Abd el Raheem, A. A., Omega Chrome Fast Blue 2 G: A New Metal Indicator for EDTA Titrations 98

Amin, A.-A. M., A. A. Abd el Raheem and F. A. Osman, Eriochrome Black A as Reagent for Spectrophotometric. Microdetermination of Cobalt in Presence of Nickel. With 5 Figures in the Text 8

Bakács-Polgár, E., Die volumetrische Bestimmung von Phosphationen in Anwesenheit von Calcium- und anderen Metall-Ionen 353

Bermejo Martinez, F., und R. Rey Mendoza, Analytische Anwendung der Chelone. XVII. Das Murexid als Indicator für die maßanalytische Makro- und Mikrobestimmung von Kupfer mit einer Maßlösung von 1,2-Diaminocyclohexantetraessigsäure 261

Den Boef, G., und A. Daalder, Die Anwendung von Kaliummanganat in der quantitativen Analyse. III. Die Bestimmung von Antimon(III) 430

Datta, S. K., Analytical Aspects of some Azo Dyes from Chromotropic Acid. Part VI. Analytical Reactions of some 'SNADNS' Dyes 105

Erdey, L., und G. Svehla, Analytische Anwendungen der ascorbinometrischen Bestimmung von Hexacyanoferrat(III). II. Mitteilung. Ascorbinometrische Bestimmung von freien Halogenen, Hypohalogeniten, Halogeniten und Halogenaten 164

Gottschalk, G., Acetat- und Ammonium-Puffersysteme. Mit 2 Textabbildungen 342

Hahn, F. L., Wägebüretten. Mit 1 Textabbildung 104

Hahn, F. L., Der Fehler des Umschlagstropfens in der Maßanalyse. 321

Heller, K., und U. Wagner, Quantitative Ultrarotspektralanalyse fester organischer Verbindungen. Mit 2 Textabbildungen 90

Jackwerth, E., und H. Specker, Maßanalytische Bestimmung von zweiwertigem Quecksilber in Gegenwart von Chlorid, Bromid und Schwermetallen 269

Jureček, M., und P. Kozák, Charakterisierung der in der Fett- und Seifenindustrie verwendeten Carbonsäuren durch Oxydation mit Chromsäure. Mit 1 Textabbildung 32

Kohlschütter, H. W., und H. Getrost, Trennungen von Kationen an der Silicagelsäule 264

Kolšek, J., und M. Perpar, Über die Farbreaktionen einiger mehrwertiger Phenole mit p-Dimethylaminobenzaldehyd. Mit 5 Textabbildungen . . . 161

Lassner, E., und R. Scharf, Zur komplexometrischen Titration von Molybdän. 1. Mitteilung 114

Mukerjee, H. G., Electro-Chromatography in the Study of Ions. Part III . . 182

Nestler, C. G., und M. Nobis, Die Anwendung der photometrischen Vanadiumbestimmung mit Brenzcatechin in der Mikroanalyse. Mit 3 Textabbildungen 81

Oehme, F., Dielektrische Schnellbestimmung des Restwassergehaltes anorganischer Düngesalze. Mit 5 Textabbildungen 271

Pande, C. S., and T. S. Srivastava, Analytical Aspects of some Organic Acids. Part III. Gravimetric Estimation of Thorium by m-Phenylenedioxydiacetic Acid 332

Ploum, H., Einfache Bürette für Tropfenvolumina im 10^{-3} ml-Bereich. Mit 1 Textabbildung 408

Popa, G., D. Negoiu und Gh. Baiulescu, Zur colorimetrischen Bestimmung von Cer(IV) bei Anwesenheit von Eisen(III) und Lanthan(III) mittels Orthodianisidin. Mit 2 Textabbildungen 329

Procházková, L., Bestimmung der Nitrate im Wasser. Mit 2 Textabbildungen 254

Radmacher, W., und H. Hessling, Die Spurenelemente in Steinkohlen und ihre spektralanalytische Bestimmung. Mit 7 Textabbildungen 172

Seite

RADMACHER, W., und A. HOVERATH, Die direkte Bestimmung des Sauerstoffs organischer Substanzen. Mit 1 Textabbildung 336
RAO, B. K. SADANANDA, and G. S. LADDHA, Rapid Estimation of Chlorate in Presence of Perchlorate 410
RAO, G. GOPALA, and N. APPALARAJU, Fluorimetric Determination of Boron with Resacetophenone as a Reagent. With 1 Figure in the Text 325
RAO, G. GOPALA, and T. P. SASTRI, Phthalocyanines as Oxidation-Reduction Indicators. Part V. Titration of Iron(II), Uranium(IV) and Molybdenum(V) with Sodium Vanadate 1
REISS, R., Säure-Base-Titrationen in Acetanhydrid 16
SÁNDI, E., Beiträge zur Analyse einiger insecticider Thiophosphorsäureester. Mit 11 Textabbildungen 241
SCHULEK, E., K. BURGER und M. FEHÉR, Kann die säurehaltige Vorlage in der Kjeldahl-Destillation durch eine mit ausgekochtem Wasser beschickte ersetzt werden? 28
SCHULEK, E., K. BURGER und M. FEHÉR, Verfahren zur Bestimmung von Ammoniak, von Cyaniden, Nitriten und Nitraten nebeneinander. Mit 3 Textabbildungen 423
SPECKER, H., und M. CREMER, Über Eisen(III)-verbindungen in chloridhaltigen Verteilungssystemen. Mit 2 Textabbildungen 110
SPECKER, H., und E. JACKWERTH, Verfahren zur Analyse extrahierter anorganischer Verbindungen. Anwendung der Jobschen Methode der kontinuierlichen Variation und konduktometrischer Titrationen. Mit 8 Textabbildungen 416
STENGEL, E., und G. RIEMER, Beitrag zur photometrischen Endpunktsbestimmung bei der komplexometrischen Titration des Calciums und des Magnesiums. Mit 2 Textabbildungen 118
TANDON, J. P., Studies in Bivalent Chromium Salts. Part VIII. Estimation of Nitro, Nitroso and Azo Compounds, Quinones and Carbohydrates with Chromous Sulphate 184
TERTOOLEN, J. F. W., D. A. DETMAR und C. BUIJZE, Die spektrophotometrische Bestimmung von kleinen Mengen Blei in Aluminium- und Kupferlegierungen, Eisen und Stahl und anderen Materialien 401
VIETTI-MICHELINA, M., Chromatographische Trennung von Thioharnstoff und Thiouracil 352
YAMAGUCHI, SH., und T. HORI, Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der ferromagnetischen Beimengungen im austenitischen Stahl mit Hilfe der Elektronenbeugung. Mit 6 Textabbildungen 193
ZIEGLER, M., H. SBRZESNY und O. GLEMSER, Die Trennung des Silbers von Blei durch Extraktion als Silberisopropenylacetylid 96

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Flammenphotometrie (G. E. SCHMAUCH und E. J. SERFASS) 38
Säulenchromatographie (R. P. HARPUR; D. FAIRBAIRN und R. P. HARPUR; B. DRAKE; R. S. ALM, R. J. P. WILLIAMS und A. TISELIUS; J. W. BLAIR und E. S. AMIS) 38
Gaschromatographie (W. J. DE WET und V. PRETORIUS; J. J. VAN DEEMTER, F. J. ZUIDERWEG und A. KLINKENBERG; R. N. SMITH, J. SWINEHART und D. G. LESNINI; D. H. SZULCZEWSKI und T. HIGUCHI) 40
Papierchromatographie (A. GRÜNE; W. F. PICKERING; M. LEDERER; M. LEDERER und S. KERTES; M. LEDERER; R. J. WIEME) 41
Automatisches Derivativ-Titrationsgerät für potentiometrische Titration bei konstanter Stromstärke (I. SHAIN und C. O. HUBER) 42
Säure-Base-Titration in wäßriger Lösung (Y. POMERANZ) 43

Seite

Titration schwacher Basen in Gegenwart großer Salzmengen (F. E. Critchfield und J. B. Johnson) 43
Hydrochinon als reduktometrisches Reagens in der Maßanalyse (E. Krejzová, V. Simon und J. Zýka; L. Mráz, V. Simon und J. Zýka; V. Simon und J. Zýka; W. Eller und K. Koch; L. Mráz, V. Simon und J. Zýka) . . . 43
Urotropin in der quantitativen Analyse (J. Lange) 44
Analytische Anwendungen von 8-Mercaptochinolin (Thiooxin) (V. I. Kuznecov, Ju. A. Bankovskij und A. F. Ievinš) 45
Qualitative Analyse von Anionen (R. Belcher und H. Weisz; R. Belcher und H. Weisz) 45
Röntgenfluorescenzanalyse (R. L. Barinskij; K. I. Narbutt und I. D. Bespalova; N. F. Losev und A. N. Glotova) 197
Identifizierung von Natriumphosphaten mit einer fokussierenden Röntgenkamera (D. E. C. Corbridge und F. R. Tromans) 197
Papierchromatographie (M. Hejtmánek und J. Hejtmánková; F. Oehme; G. G. Blake; F. Korte und H. Weitkamp; A. K. Majumdar und M. M. Chakrabartty; A. K. Majumdar und M. M. Chakrabartty) 197
Papierelektrophorese (J. Pieper) 199
Trennung mehrerer Ionen mittels Verdrängung an Ionenaustauschern (C. Cornet, J. Coursier und J. Huré; J. Coursier und J. Huré; A. D. Jouy und J. Coursier) 199
Potentiometrische Titration mit ÄDTA (J. S. Fritz, M. J. Richard und S. K. Karraker) 199
Säure-Base-Titrationen und elektrometrische Titrationsmethoden (H. Althoff) 200
Chronopotentiometrie (R. N. Adams, J. H. McClure und J. B. Morris; Ch. N. Reilley, G. W. Everett und R. H. Johns) 200
Qualitativer Analysengang (W. F. O'Connor, G. W. Cogswell und E. J. Moriconi; N. Isenberg, E. M. Perlman, R. L. Puryear und S. A. Sparks; J. F. Vozza; L. Lehrman; J. T. Stock; H. G. Husted; C. C. Boyd und W. K. Easley; J. F. Petroccione; R. Filler) 201
Verwendung von o-Dithiolen in der qualitativen Analyse (R. E. D. Clark; R. E. D. Clark) 202
Nachweis einer Reihe von Kationen mit Hilfe ihrer kristallinen Chinolinverbindungen (J. M. Mutchler und H. B. Bradley) 203
Trennung von Elementen durch Extraktionen mit leichtschmelzenden organischen Stoffen (V. I. Kuznecov und I. V. Serjakova) 203
Natriumhydrogendiglykolat als alkalimetrische Urtitersubstanz (D. A. Keyworth und R. B. Hahn) 204
Tertiäres Butylhypochlorit als Oxydationsmittel (C. E. van Hall und K. G. Stone; H. M. Teeter und E. W. Bell) 204
Anwendungen von Jodmonochloridlösung als Maßflüssigkeit (J. Čihalík und J. Voráček; J. Čihalík und D. Vavreinová) 205
Anwendung der Thiosemicarbazide in der Analyse (N. V. Koškin) 205
Moderne Methoden der Gasanalyse (G. Kainz) 206

II. Analyse anorganischer Stoffe

Mikrobestimmung von Deuterium in verschiedenen Wasserstoffverbindungen (D. A. Lee, P. D. Zemany). Mit 1 Textabbildung 46
Kupfer (V. N. Podčajnova und M. K. Ivancova; G. Bähr und D. Thiele; F. Jančik und J. Körbl; J. Körbl, E. Kraus und R. Přibil; J. Körbl, R. Přibil und A. Emr; J. Körbl und R. Přibil; H. Hayakawa) 47
Farbreaktion für den Nachweis und die Bestimmung des Berylliums (L. P. Kalinčenko, N. P. Strachov und I. I. Kalinčenko) 49
Trennung der Erdalkalimetalle von Schwermetallen (G. B. S. Salaria) . . . 49
Nephelometrische Bestimmung von Zink mit Diantipyrylmethylmethan (S. I. Gusev und Z. A. Bitovt) 50
Direkte komplexometrische Titration von Zink, Cadmium, Blei, Wismut und Nickel (A. C. Costa) 50

Seite

Cadmium (A. I. Portnov und A. I. Vasjutinskij; A. I. Busev und M. I. Ivanjutin; A. I. Busev und M. I. Ivanjutin) 51
Direkte Titration von Quecksilber(II)-chlorid mit Kaliumcyanidlösung (R. L. Moss, J. McC. Pollock und R. J. Magee) 52
Verflüchtigung von Borsäure im Wasserdampfstrom (S. Wakamatsu) 52
Photometrische Bestimmung von Cer als Peroxydkomplex (A. K. Babko und O. M. Jeremenko) 52
Thorium (E. A. Ostroumov) 53
Papierchromatographisches Verhalten von Protactinium(V) (M. Lederer) . . 53
Mikromethoden zur Bestimmung der aktiven und inaktiven Kieselsäure (J. Gonzáles-Carreró und O. Carballido-Ramallo) 54
Zirkonium (I. P. Alimarin und V. S. Sotnikov) 54
Kondensierte Phosphate (G. Hashizume, Y. Hagino und M. Kobayashi) . . 55
Trennung von Wismut, Blei und Cadmium vom Quecksilber sowie von Wismut und Quecksilber vom Indium (G. B. S. Salaria; G. B. S. Salaria; I. K. Taimni und G. B. S. Salaria; G. B. S. Salaria) 55
Trennung von Niob und Tantal (A. K. Majumdar und A. K. Mukherjee) . . 56
Photometrische Molybdänbestimmung (F. Will III und J. H. Yoe; D. A. Otterson und J. W. Graab) 56
Gravimetrische Bestimmung von Wolfram (J. Zato) 57
Nachweis und Bestimmung von Kobalt. Übersicht (W. J. Williams) 57
Papierchromatographische Trennung und nachfolgende photometrische Bestimmung kleiner Mengen Kobalt, Nickel, Kupfer und Zink (W. J. Frierson, D. A. Rearick und J. H. Yoe) 57
Spektralphotometrische Bestimmung von Nickel (H. Kitagawa und N. Shibata) 58
Platinmetalle (W. M. McNevin und E. S. McKay; S. S. Berman und W. A. E. McBryde; S. S. Berman und W. A. E. McBryde; M. L. Cluett, S. S. Berman und W. A. E. McBryde; S. S. Berman und W. A. E. McBryde) 58
Bestimmung von Peroxyverbindungen nebeneinander (L. J. Csányi und F. Solymosi; L. J. Csányi und F. Solymosi; L. J. Csány und F. Solymosi) 277
Indirekte potentiometrische Bestimmung von Kalium, Rubidium und Caesium auf Grund der Fällung der Tetraphenyloborate (J. Havíř; W. Rüdorff und H. Zannier; F. E. Crane jr.) 278
Abscheidung von radioaktivem Caesium aus sehr verdünnten Lösungen (T. Hara) 278
Mitfällung des Caesiums mit wenig löslichen Dipikrylaminaten (I. M. Korenman und G. A. Šatalina) 278
Kupfer (I. Grecu, V. Handelsmann und J. Bucerzan; D. Ceauşescu; O. B. Budevskij; A. K. Mukherji und A. K. Dey) 279
Bestimmung von Kupfer, Zink und Nickel (G. C. Krijn; H. Flaschka und H. Jakobljewich) 280
Silberbestimmung in Gegenwart großer Mengen Kupfer und Nickel (K. C. Seal) 280
Komplexometrische Titration von Calcium bei Gegenwart von Magnesium (A. D. Kenny und V. H. Cohn) 281
Extraktion des Zinkdithizonates mit verschiedenen Lösungsmitteln (G. K. Schweitzer und C. B. Honaker) 281
Bestimmung von Zink und Cadmium nebeneinander (P. K. Agasjan; K. Sheau-Shya und C. Wen-Teh) 281
Acidimetrische Borsäurebestimmung (V. R. Jankovskij und L. V. Jankovskaja; G. Brunisholz und J. Bonnett; C. Liteanu und E. Motiu) . . . 282
Bestimmung von Tetraphenyloboration und seiner Salze (H. Flaschka und F. Sadek) 283
Aluminium (M. Perkins und G. F. Reynolds; H. H. Willard und J. A. Dean; M. Perkins und G. F. Reynolds; M. Perkins und G. F. Reynolds) 283
Bestimmung der Seltenen Erden nebeneinander (A. Almásy; B. H. Ketelle und G. E. Boyd; W. E. Nervik) 284

Seite

Colorimetrische Mikrobestimmung von Uran auf Grund der durch α, α'-Dipyridyl aktivierten Reaktion von Uran(IV) mit Eisen(III) (Gy. Almássy und A. Kiss) 285
Polarographische Reduktion von Plutonium(VI) zu Plutonium(V) (G. P. Cook, J. K. Foreman und E. F. Kemp) 285
Germanium (E. R. Shaw und J. F. Corwin) 285
Neues Reagens für den fluorimetrischen Nachweis von Zinn (J. R. A. Anderson und J. L. Garnett; J. R. A. Anderson und S. Lenzer-Lowy; J. L. Garnett und L. C. Lock; J. R. A. Anderson, J. L. Garnett und L. C. Lock; P. Friedländer und P. Lucht) 286
Blei (E. Popper, L. Popa, W. Junie und L. Roman) 286
Abtrennung kleiner Mengen Wismut, Blei, Kobalt, Nickel, Phosphor, Eisen und Kupfer mit Ionenaustauschern (V. V. Stepin, V. I. Ponosov und E. V. Silaeva) 287
Kobalt, Nickel (R. E. D. Clark; R. E. D. Clark) 287
Chelatometrische Bestimmung der Phosphorsäure über die Fällung als Zinkammoniumphosphat (M. Ishibashi und M. Tabushi) 432
Bestimmung von Mono- (Ortho)-, Di- (Pyro-) und Triphosphat (A. G. Buyers; R. N. Bell; A. B. Gerber und F. T. Miles; W. Dewald, H. Schmidt und K.-H. Neeb) 432
Extrahierbarkeit von Antimon(V)-spuren (G. K. Schweitzer und L. E. Storms) 432
Bestimmung sehr geringer Mengen Sulfid (E. P. Przybylowicz und L. B. Rogers; E. P. Przybylowicz und L. B. Rogers) 433
Photometrische Mikrobestimmung des Schwefels nach der Methylenblaumethode (S. Yokosuka und S. Shirakawa) 433
Colorimetrische Bestimmungsmethoden von Sulfationen unter Anwendung gefärbter Zirkonium- und Thoriumkomplexe (A. K. Babko und L. V. Markova) 434
Trennung von Sulfat, Sulfit, Thiosulfat und Sulfid (A. Iguchi) 434
Trennung der Polythionate durch Anionenaustauscher (A. Iguchi) 435
Polarovoltrische Halogenidbestimmung in verdünnter Lösung (W. Walisch und M. R. F. Ashworth; W. Walisch) 435
Fehler bei der Bestimmung kleiner Mengen Fluor (S. W. Souci, K.-E. Quentin und J. Indinger) 436
Bestimmung von freiem Chlor durch konduktometrische Titration (D. Ceauşescu) 436
Maßanalytische Bestimmung von Bromid mit Bromat in saurer Lösung (L. Szekeres) 436
Spektrophotometrische Untersuchung von Eisen(III)-komplexen mit 2,2'-Dipyridyl und einigen seiner 4,4'-disubstituierten Derivate in Eisessiglösung (W. M. Banick jr. und G. F. Smith; G. F. Smith und W. M. Banick jr.; W. M. Banick jr. und G. F. Smith; B. Jaselskis) 436
Isolierung von trägerfreiem Ruthenium (T. Kambara) 437
Trennung von Rhodium und Iridium (E. W. Berg und W. L. Senn jr.; E. W. Berg und W. L. Senn jr.; M. T. Bush und P. M. Densen) 437

III. Analyse organischer Stoffe

1. Elementaranalyse

Mikrobestimmung von Kohlenstoff und Wasserstoff in pyrophoren und hygroskopischen Verbindungen (W. P. Pickhardt, L. W. Safranski und J. Michell jr.) 121
Automatische Verfahren zur C-H-, N-, O-, S- und Halogenbestimmung in organischen Verbindungen (T. Kôno; F. O. Fischer; I. Mitsui; G. L. Stragand und H. W. Safford; H. W. Safford und G. L. Stragand) . . 121
Gleichzeitige Bestimmung von Stickstoff, Schwefel und Halogenen in organischen Verbindungen (A. P. Terentjev, P. N. Fedoseev und N. P. Ivašova; P. N. Fedoseev und N. P. Ivašova) 122

Seite

Bestimmung von Phosphor in organischen Verbindungen (R. A. Chalmers und D. A. Thomson) 123
Verbrennungsrohr mit modifizierter Füllung zur direkten Mikrobestimmung von Sauerstoff in organischen Substanzen (K. Imaeda). Mit 1 Textabbildung 123
Bestimmung der Halogene in organischen Substanzen (N. V. Sokolova und K. T. Loseva; P. N. Fedoseev und M. Ja. Sobko) 124
Nomogramm zur Berechnung organischer Analysen (M. Neeman und H. Tabor) 124
Mikroelementaranalyse (W. Kirsten) 288
Mikrocolorimetrische Bestimmung von Antimon in organischen Antimonverbindungen (Y. Kinoshita) 288
Halbmikro-Schwefelbestimmung in organischen Verbindungen durch Verbrennung (A. Étienne und J. Léger) 288
Chlorbestimmung in siliciumorganischen Verbindungen (S. V. Sjavcillo, V. T. Šemjatenkova und A. M. Nešumova) 288
Submikromethode zur Bestimmung von Jod und Brom in organischen Verbindungen (R. Belcher, R. A. Shah und T. S. West) 289

2. Qualitative und quantitative Analyse

Bestimmung des Reinheitsgrades von Kohlenwasserstoffen durch Messung der Erstarrungstemperatur (A. G. Anikin und G. M. Dugačeva) 125
Bestimmung organischer Peroxyde (K. Überreiter und G. Sorge; G. Sorge und K. Überreiter; K. Novák und V. Mika). Mit 1 Textabbildung . . . 125
Selektive Mikrobestimmung von Alkoxygruppen (Vertalier und Martin) . 126
Mikrobestimmung von Methoxyl- und Äthoxylgruppen (M. Fukuda) 126
Mikrobestimmung von Acetylgruppen (A. S. Inglis; A. Friedrich und H. Sternberg; I. M. Kolthoff; W. Schöniger, H. Lieb und M. G. El Din Ibrahim) 126
Gaschromatographische Bestimmung von Alkoholen, Äthern und Aceton in wäßriger Lösung (S. J. Bodnar und S. J. Mayeux) 127
Bestimmung von L-Phenylacetylcarbinol (O. Bauerová und Š. Bauer; J. C. Touchston und Chien-Tien-Hsu; B. Keil) 127
Quantitative Bestimmung von Dimethylphenylcarbinol (A. V. Sokolov, N. K. Michailjan und G. F. Korotaeva) 128
Papierchromatographische Trennung gesättigter, aliphatischer n-Aldehyde von C_1 bis C_{14} (R. Ellis, A. M. Gaddis und G. T. Currie) 128
Reaktion von tertiären Butylperestern mit Jodionen (L. S. Silbert und D. Swern) 129
Bestimmung von Jodoform und Aceton (S. Bose) 129
Polarographische Bestimmung von Ameisensäure und Formiaten (P. S. Čečel und L. I. Antropov) 130
Papierchromatographische Trennung von Trithionen (L. Jirousek) 130
Bestimmung von Mikromengen an Citronensäure (A. P. Safronov) 130
Untersuchung von zwei fructosehaltigen Disacchariden (R. W. Bailey) . . . 131
Bestimmung von Glucose und Maltose (R. T. Bottle und G. A. Gilbert) . . 131
Nachweis mehrkerniger Kohlenwasserstoffe und Phenole (E. Sawicki, R. Miller, T. Stanley und T. Hauser) 132
Colorimetrische Bestimmung von Phenolen (S. Ozaki) 132
Colorimetrische Bestimmung von Brenzcatechin (J. Strachota und Z. Kotásek) 133
Colorimetrische Bestimmung von Benzaldehyd (C. Cennamo und C. Parmeggiani) 133
Colorimetrische Bestimmung von Salicylaldehyd (C. Cennamo und C. Parmeggiani; Csonka) 134
Chromatographische Trennung einiger Mono- und Tricarbonsäuren der Benzolreihe (J. Franc; J. Franc) 134

Seite

Colorimetrische Bestimmung von D-Catechin (K. Kimura; Y. Satomi und S. Kuwano) 135
Bestimmung von Benzochinon in Maleinsäurelösung (A. I. Malyšev und I. I. Ioffe) 135
Papierchromatographischer Nachweis für Chinasäure (R. Neu) 135
Eichung einer Standardskala für die colorimetrische Acetylenbestimmung (M. P. Korš) 290
Identifizierung und Trennung der aliphatischen C_1-C_{18}-Alkohole mittels Papierchromatographie (J. Borecký, J. Gasparič und M. Večeřa; E. C. Bate-Smith und R. G. Westall; V. Kobrle und R. Zahradník) 290
Nachweis schwefelhaltiger organischer Verbindungen auf Papierchromatogrammen (L. Jirousek) 291
Trennung und Identifizierung von organischen Sulfiden (J. Petránek und M. Večeřa; E. C. Bate-Smith und R. G. Westall; J. Gasparič und M. Večeřa) 292
Bestimmung von Alkoxylgruppen in siliciumorganischen Verbindungen (Tetraäthoxysilan) (G. D. Nessonova und E. K. Pogosjanc; W. Kirsten und S. Ehrlich-Rogozinsky) 292
Bestimmung des Siliciumgehaltes von Tetraäthoxysilan (L. Kálmán und A. Vágó) 293
Gas-Flüssigkeits-Verteilungschromatographie von Fluorkohlenstoffverbindungen (T. M. Reed III) 293
Identifizierung und Bestimmung von Aldehyden (S. Veibel und I. G. Krogh Anderson; S. Veibel, I. G. Krogh Andersen und B. J. Nielsen; A. v. Wacek und K. Kratzl) 294
Papierchromatographie der Fettsäureamide (H. P. Kaufmann und K.-J. Skiba; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch; A. Seher) 294
Bestimmung des Betains als Reineckat (A. Simenauer; H. G. Walker jr. und R. Erlandsen; B. T. Cromwell und S. D. Rennie; E. Kahane und R. Coupechoux; Bischoff, Grab und Kapfhammer) 294
Analyse von Mischungen aus Glucosamin und Galaktosamin mittels Bäckerhefe (B. M. Pogell und D. F. Koenig; G. Blix; N. F. Boas; L. A. Elson und W. T. J. Morgan) 295
Trennung von Disacchariden (N. Hoban und J. W. White jr.; R. H. Hamilton) 296
Fraktionierung einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe mit Molekularsieben (B. J. Mair und M. Shamaiengar) 296
Adsorptionschromatographische Trennung isomerer Polyphenyle (M. Hellmann, R. L. Alexander jr. und Ch. F. Coyle) 296
Nachweis von Lipoiden, einschließlich Steroiden, ungesättigten Fettsäuren und terpenähnlichen Kohlenwasserstoffen (W. M. Whitehouse, A. E. Bresler und E. Staple) 297
Tüpfelnachweis von Aminen und deren Salzen (F. E. Crane jr.; G. H. Gloss und B. Olson) 359
Bestimmung des Formaldehyds und der Polyoxymethylene in Formalin (Z. Bellen) 359
Ketone (J. Sherma und W. Rieman III; R. Sargent und W. Rieman III; A. Breyer und W. Rieman III; J. Sherma und W. Rieman III; R. Sargent und W. Rieman III; H. Roe und J. Mitchell) 359
Colorimetrische Bestimmung von Carbonsäurederivaten als Hydroxamsäuren (V. Goldenberg und P. E. Spoerri) 360
Bestimmung von Trichloräthanol und Trichloressigsäure (Z. Bardoděj und M. Krivucová; J. Kubis und N. Lišková; T. A. Seto und M. O. Schultze) 360
Papierchromatographische R_f-Werte der halogenierten Essig- und Propionsäuren (J. W. Chittum, T. A. Gustin, R. L. McGuire und J. T. Sweeney; M. H. Hashmi und C. F. Cullus; A. G. Long, J. R. Quayle und R. J. Stedman; R. L. Reid und M. Lederer) 361

Seite

Bestimmung von Äpfelsäure (A. E. Goodban und J. B. Stark; C. O. Willits, W. P. Sholette und J. C. Underwood) 361
Vorteilhafte Anwendung von Säulen aus Kokosnußkohle zur Trennung von Kohlenhydraten (F. W. Barth und T. E. Timell) 362
Trennung von Monosacchariden (J. S. D. Bacon) 362
Einfluß anorganischer Salze auf die papierchromatographische Trennung von Zuckern (M. Galanti) 363
Gaschromatographische Trennung von m- und p-Xylol mit Hilfe von Tetrahalogenophthalaten als stationärer Phase (S. H. Langer, C. Zahn und G. Pantazoplos; L. J. Andrews; R. S. Mulliken) 363
Photometrische Titrationsmethode von Phenolen (R. W. McKinney und C. A. Reynolds) 363
Bestimmung von Brenzcatechin (W. Beckering und W. W. Fowkes) 364
Reaktion zwischen Phenolen und Methylenblau (K. Mizobuchi; K. Mizobuchi) 364
Automatische Titration primärer aromatischer Amine unter Verwendung von salpetriger Säure (L. T. Butt und H. E. Stagg) 365
Bestimmung von o- und m-Hydroxybenzoesäure in Gemischen (G. A. Thommes und E. Leininger) 365
Polarographische Bestimmung von 2-Äthylanthrachinon, Tetrahydro-2-äthylanthrachinon und Octahydro-2-äthylanthrachinon (V. E. Dicent) . . 366

IV. Spezielle analytische Methoden

1. Analyse von Lebensmitteln

Colorimetrische Bestimmung der Peroxydzahl von Speisefetten (P. A. T. Swoboda und C. H. Lea; C. H. Lea) 135
Modifikation der elektrometrischen Bestimmungsmethode von Zuckern (C. R. von Stieglitz; L. W. Chubb und A. W. Hartley). Mit 1 Textabbildung . 136
Bestimmung von Calcium in Zuckerprodukten mit ÄDTA (N. A. Ramaiah, Vishnu und R. K. Chaturvedi) 137
Bestimmung von Kupfer in Thunfisch (H. Zeitlin, M. M. Frodyma und G. Ikeda; K. L. Cheng und R. H. Bray) 137
Vitamine (V. N. Bernštein; W. Lhoest, C. A. Baumann und L. W. Busse; W. Lhoest; K. H. Menke; M. Miletti und A. P. Murroni; Pecherer; K. Schilling und H. Dam; F. Irreverre und M. X. Sullivan) 137
Bestimmung von Insecticidrückständen auf Obst und Gemüsen (W. Weinmann) 139
Quantitative Bestimmung von Jod in Milch (Š. Németh und M. Menkyna; S. B. Barker, M. J. Humphrey und M. H. Soley; A. Grossmann und G. Grossmann) 206
Untersuchung von Citronenöl (R. A. Bernhard; R. A. Bernhard) 206
Vitamine (B. Barnholdt; V. Scardi und V. Bonavita; V. Scardi und V. Bonavita; H. Haenel; B. R. Sant; H. Tschapke und H. Plessing) . . 206
Bestimmung des Gehaltes an Caesium-137 von Nahrungsmitteln, Urin und anderen Produkten (N. Yamagata, T. Yamagata, S. Matsuda, E. Tajima und S. Watanabe) 366
Identifizierung von synthetischen wasserlöslichen Farbstoffen aus künstlich gefärbten Lebensmitteln (H. Onrust und F. Hoeke; M. Mottier und M. Potterat; M. Potterat) 366
Bestimmung von Kalium in Wein (L. Deibner und P. Benard; L. Deibner und P. Benard) 367
Nachweis kleiner Mengen von Teerfarbstoffen in Wein (H. Thaler und F. H. Mühlberger) 367
Colorimetrische Halbmikromethode zur Phosphorbestimmung in Speiseölen (E. Becker und L. Krull; F. L. Hahn und R. Luckhaus) 368
Nachweis von Palmsamenfetten in Kakaobutter (W. Wachs und P. Petscha) 368

Seite

Identifizierung flüchtiger Carbonylverbindungen aus Fleischfett (L. A. Witting und B. S. Schweigert) 368
Spektrophotometrische Bestimmung von Sorbinsäure in Margarine (H. Onrust; F. H. Luckmann und D. Melnik) 369
Papierchromatographischer Nachweis flüchtiger aliphatischer Carbonsäuren in Teig- und Backwaren (A. W. Croes) 369
Komplexometrische Calciumbestimmung in Milch und Molke (E. R. Ling) . . 370
Mikrobestimmung der Milchproteide mittels der Xanthoproteinreaktion (L. M. Buruiana) 370
Untersuchung von Eipulver (J. Vollaire-Salva; Th. von Fellenberg; H. Hadorn und R. Jungkunz) 371
Bestimmung des Pökelfarbstoffes in Frischfleisch (K. Möhler) 371
Vitamine (R. Pleticha; K. Capek und R. Hloch; R. Charonnat und L. Bézanger-Beauquesne; K. Schilling und H. Dam; L. A. Moore) . . 372
Identifizierung von Konservierungsmitteln mit Hilfe der Papierchromatographie (H. Cats und H. Onrust) 374
Klärung und Vereinfachung der Bestimmungsmethodik von Diphenyl in Citrusfrüchten (B. Koether; H. Kaiser und W. Lang) 374

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft (Ph. W. West, B. Sen und N. A. Gibson; L. A. Mochov und V. S. Chalturin; L. A. Mochov und A. V. Demidov) 61
Bestimmung von Wasserdampf in Stickstoff (H. W. Linde und L. B. Rogers) 61
Wasseruntersuchung (S. Yanagisawa, M. Seki, Y. Watanabe, S. Nakamura und F. Moriya; J. Kooi; R. B. Hahn und C. P. Straub; V. I. Kuznecov und A. A. Akimova) 62
Eisen, Stahl (Ju. A. Kljačko, L. L. Kunin, E. M. Čistjakova und N. S. Ličev; H. Krapp und K.-H. Tytko; R. Fresenius; W. D. Gras; O. S. Spiridonova und T. I. Bezuglova; N. M. Popova; F. Marion und R. Faivre) 64
Spektrographische Bestimmung von Calcium, Magnesium, Aluminium, Silicium und Zinn in Rhodium- und Iridiumraffinaten (A. V. Babaeva und O. N. Evstafjeva) 66
Bestimmung kleiner Kaliumgehalte in Kochsalz (B. Riva; M. Kohler; H. Flaschka und H. Abdine) 66
Bestimmung von Rubidium in Silicatmineralien (F. S. Burkser und T. G. Kornjenko; E. Burkser, W. L. Milgewskaja und R. W. Feldmann; A. K. Babko und E. V. Romaníšina) 66
Bestimmung von Kupfer, Blei und Zink in Erzen und ihren Anreicherungsprodukten (S. Ju. Fajnberg, A. A. Bljachman und L. N. Filatova) . . 67
Spektrographische Bestimmung von Cadmium, Germanium, Indium, Gallium, Gold, Antimon und Blei in Uranoxyd (N. I. Kaliteevskij, A. A. Lipovskij, A. N. Razumovskij und P. P. Jakimova; A. N. Zajdel, N. I. Kaliteevskij, L. V. Lipis, M. P. Čajka u. Ju. I. Beljaev) 68
Komplexometrische Bestimmung von Sulfat in Uranerzen (K. F. Sporek) . . 68
Komplexometrische Titration von 2- und 3-wertigem Eisen nebeneinander in Erzen und Agglomeraten (N. G. Fesenko; H. Flaschka) 69
Chromatographische Trennung von Kobalt und Nickel bei der Analyse von Erzen und Legierungen (D. I. Rjabčikov und L. V. Borisova) 69
Bodenuntersuchung (Ch. J. Schollenberger und C. W. Whittaker; A. Duca und D. Sătnescu; D. L. Lynch, L. M. Wright und H. O. Olney; G. H. Ellis, G. Matrone und L. A. Maynard) 69
Bestimmung von Flußsäure in roter rauchender Salpetersäure (B. B. Baker) 71
Maßanalytische Bestimmung von Carbonsäuren und schwach basischen Stickstoffverbindungen in Petroleumprodukten (I. Kukin; I. Kukin; D. T. Fanale, R. B. Fricioni, D. W. Hutton, R. E. Snyder und R. O. Clark) 71
Refraktometrische Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Spindel-, Vaselin- und Industrieöl (R. M. Levit und Ja. Z. Sorokin) 72

Seite

Bestimmung kleiner Methanmengen in Synthesegas (B. Enyedi und A. S. Kiss). Mit 1 Textabbildung 72
Analyse einer Fraktion von stark gespaltenem Gasöl (R. J. Gordon, R. J. Moore und C. E. Muller). Mit 1 Textabbildung 73
Quantitative Bestimmung der reduzierenden Zucker in Holzhydrolysaten und in Sulfitlaugen (I. Z. Emeljanova und T. A. Batrakova). Mit 1 Textabbildung 73
Bestimmung des Methanolgehaltes von Schwarzlaugen (A. Wacek und J. Smitt-Amundsen; A. v. Wacek und F. Zeisler) 74
Mikrobestimmung der Feuchtigkeit in wärmeempfindlichem Material (E. Canetta) 75
Bestimmung von Stärke in Papier (H. Feeser) 75
Abtrennung größerer Glyceringehalte aus Gemischen von Polyalkoholen (Ch. F. Smullin, L. Hartmann und R. S. Stetzler) 76
Stickstoffbestimmung in Nitrocellulose und Nitriersäure (T. Murakami) . . 76
Spektralphotometrische Bestimmung von Parathion und p-Nitrophenol (E. Hjelt und A.-L. Mukula). Mit 1 Textabbildung 77
Anwendungsmöglichkeiten von Spektralphotometern im sichtbaren und UV-Bereich in der Fettindustrie (J. P. Wolff) 78
Spektralphotometrische Bestimmung von geringen Mengen Carbonylverbindungen in oxydierten Fetten (F. H. Lohman) 78
Analyse von Lippenstiften (M. E. Pietrak und S. H. Newburger) 78
Untersuchung von Zahnpflegemitteln (G. Mylius) 79
Analyse der nichtflüchtigen Säuren im Zigarettenrauch (L. D. Quin und M. E. Hobbs; F. E. Resnik, L. A. Lee und W. A. Powell) 79
Nachweis von Squalen (B. L. van Duuren und F. L. Schmitt) 80
Quantitativer Nachweis von Alginsäure im Seetang (S. Okimasu; S. Okimasu) 80
Spektrophotometrische Niobbestimmung in Legierungen (I. P. Charlamov, P. Ja. Jakovlev und M. L. Lykova) 208
Bestimmung geringer Aluminiummengen in Berylliummetall (M. Perkins und G. F. Reynolds; M. Perkins und G. F. Reynolds) 209
Bestimmung kleiner Beimengungen von Kobalt in metallischem Wismut (V. A. Nazarenko und G. G. Šitareva) 210
Turbidimetrische Bestimmung glasiger Phosphate (L. E. Cohen) 210
Bestimmung von Wolfram in Molybdänprodukten (A. N. Zelikman und N. N. Gorovic) 211
Bestimmung von Schwefelspuren in flüchtigen organischen Flüssigkeiten (F. Martin und A. Floret; J. S. Fritz und S. Yamamura; J. S. Fritz und M. Q. Freeland). Mit 1 Textabbildung 211
Bestimmung von Tributylphosphat in organischen Lösungsmitteln (U. A. Sant und H. S. Das; M. S. Das und V. T. Athavale) 212
Nachweis von Anilin und Monoalkylanilin als Verunreinigungen in N,N'-Dialkylanilinen (F. Feigl und E. Jungreis) 213
Papierchromatographische Analyse der bei der Nitrierung von Toluol entstehenden Stoffgemische (V. Ettel, J. Pospíšil und Z. Deyl; J. Franc und J. Latinák) 213
Analyse von Sprengstoffgemischen (R. D. Sarson) 214
Papierchromatographie einiger saurer Wollfarbstoffe (J. Kolšek; J. Kolšek) 215
Papierchromatographische Trennung von Antioxydantien, insbesondere von Gallaten und butylierten Phenolen (R. Ter Heide) 215
Berechnung der Zusammensetzung viscoser Petroleumfraktionen aus verschiedenen Kohlenstoffgerüsten (S. S. Kurtz jr., R. W. King, W. J. Stout und M. E. Peterkin; Amer. Petroleuminstitute) 216
Bedeutung und mikroskopischer Nachweis von Tapiokawurzelmehl (G. Hampel) 216
Bestimmung von Äthanol und Acetaldehyd im pflanzlichen Gewebe mittels Tieftemperatur-Diffusion (H. G. Wager; F. L. Kozelka und C. H. Hine; S. B. Barker und W. H. Summerson) 217
Schädlingsbekämpfungsmittel (W. Pilz; V. Toubol) 217
Polarographische Bestimmung des Benzoylperoxydgehaltes einiger Kunststoffe

Seite
(V. D. Bezuglyj und V. N. Dmitrieva) 218
Nachweis von o- und p-Phenolsulfosäure (E. Mück, D. Kokeš und F. Langmaier) 219
Atmosphärische Luft (D. P. Senderichina; K. Zsupán und B. Varga; F. Alten und E. Hille; E. Sawicki, T. Stanley und T. Hauser; D. M. Coulson; I. B. Kogan) 375
Apparatur zur kontinuierlichen konduktometrischen Bestimmung von Kohlenmonoxyd in Gasen (J. Waclawik) 377
Bestimmung des Cyangehaltes in Kokereigasen (S. M. Goljand und N. V. Adoneva; E. Schulek) 378
Kontinuierliche Bestimmung der Stickoxydkonzentration im Kokereigas (M. T. Borok) 378
Bestimmung des extrahierten Schwefels in Wässern und in Sedimenten (J. Hanušová und J. Čuta; J. K. Bartlett und D. A. Skoog) 378
Schnellbestimmung von Zinn, Kupfer, Blei, Eisen und Nickel in Rotguß und Bronzen (H. Wiedmann) 379
Radiometrische Titration von Silber in Kupfer- und Bleilegierungen (V. I. Plotnikov; I. P. Alimarin und I. M. Gibalo) 380
Spektralanalyse von Reinstzink (D. M. Švarc und L. N. Kaporskij) 380
Polarographische Bestimmung von Indium in Zink und in Zinklegierungen mit niedrigem Aluminiumgehalt (G. F. Reynolds und H. I. Shalgosky; G. F. Reynolds und H. I. Shalgosky) 381
Spektralanalytische Bestimmung der verschiedenen Legierungsbestandteile in Titan (L. N. Filimonov, A. I. Essen und Z. A. Zacharova) 381
Spektrophotometrische Bestimmung von Eisen in Zirkonium und Zirkoniumoxychlorid (L. Silverman und K. Trego) 382
Wasserstoffbestimmung in Tantal, Niob und Uran (A. N. Zajdel' und K. I. Petrov; A. N. Zajdel', A. A. Petrov und G. V. Vejnberg; A. N. Zajdel' und A. A. Petrov; A. N. Zajdel' und K. I. Petrov) 383
Eisen, Stahl (S. Wakamatsu, H. Goto, T. Watanabe und K. Suzuki; W. G. Smiley; B. D. Holt; W. Koch, S. Eckhard und H. Malissa; W. Koch und H. Malissa; M. Ura; R. C. Rooney) 383
Komplexometrische Kupferbestimmung in Erzen und deren Anreicherungsprodukten (S. Ju. Fajnberg und L. N. Filatova) 385
Spektrochemische Bestimmung geringer Niobgehalte in Erzen und deren Aufarbeitungsprodukten (V. V. Nedler) 386
Bestimmung von Calcium in Wolframerzen (J. E. Mathers, G. V. Potter und N. W. Shearer) 386
Flammenphotometrische Bestimmung der Beimengungen von Alkalimetallen in Caesiumsalzen (N. S. Poluektov und M. P. Nikonova) 387
Bestimmung sehr kleiner Manganmengen in Coroxyd (J. Clinich und M. J. Guy; H. Bode) 387
Spektralanalytische Bestimmung von Fluor in Porzellan-Emailefritten (D. C. Spindler und M. F. Smith) 388
Bestimmung von Silicium und Phosphor in Titandioxyd (M. P. Atrošenko und M. S. Kozyreva) 388
Stickstoffbestimmung in wasserfreiem Ammoniak (W. J. Ingram) 388
Radiometrische Kaliumbestimmung in mineralischen Düngemitteln (S. I. Kričmar und L. G. Kajstra) 389
Turbidimetrische Bestimmung von Mikromengen Schwefel in Selen (S. Yokosuka und S. Shirakawa) 438
Photocolorimetrische Kieselsäurebestimmung in den beim elektrischen Schweißen verwendeten Flußmitteln (V. F. Malcev und L. P. Lukjanenko) 438
Bestimmung des Zinkgehaltes in Nickelelektrolyten (I. R. Kljačko und A. D. Vinogradova) 438
Bestimmung des assimilierbaren Phosphors im Superphosphat (C. Liteanu, M. Vancea und M. Voluşniuc; M. Vancea, C. Liteanu und M. Voluşniuc; M. Vancea und M. Voluşniuc; M. Vancea und M. Voluşniuc) . . 439

Seite

Bodenuntersuchung (W. Oelschläger; K. C. Berger und E. Truog; G. H. Ellis, E. G. Zook und O. Baudisch; L. J. Clark) 440
Flammenphotometrische Calciumbestimmung in Pflanzen (K. Scharrer und K. Mengel) 441
Polarographische Bestimmung von Eisen, Kupfer, Zink und Mangan in Pflanzenasche (K. Yamamoto) 441
Polarographische Bestimmung von Jod und Brom im Meerkohl (N. N. Atamanenko und N. I. Belinskaja) 442
Getrennte Erfassung der wesentlichen Zuckerarten (Saccharose, Glucose, Fructose) in pflanzlichem Material (E. F. Potter und K. T. Williams; K. T. Williams und E. F. Potter) 442
Chlorophylltrennungen durch Papierchromatographie und in Cellulosesäulen (A. Angapindu, H. Silberman, P. Tantivatana und I. R. Kaplan) . . 442
Papierchromatographische Auftrennung von Flavaspidinsäure, Filicinsäure, Albaspidin und Filicininsäure aus Extrakten von Dryopteris filix mas (S. Godin) 443
Bestimmung von Gibberellinsäure in Gärmasse (B. H. Arison, O. C. Speth und N. R. Trenner; D. K. Fukushima und T. F. Gallagher; N. R. Trenner, H. Arison und R. W. Walker) 443
Polarographische Bestimmung von Stärke in Flotationstrüben (S. C. Sun, D. L. Love und R. T. Holzmann) 444
Bestimmung polycyclischer Kohlenwasserstoffe in Ruß und Rauch (B. T. Commins; R. L. Cooper) 444
Nachweis und quantitative Bestimmung niedrig siedender Phenole in Tieftemperatur-Steinkohlenteerdestillaten (C. Karr jr., P. M. Brown, P. A. Estep und G. L. Humphrey; F. V. Fair und R. J. Friedrich) 445
Bestimmung von Wasserspuren in Erdölfraktionen (J. W. Loveland, T. B. Webster, Ch. P. Hablitzel und G. W. Reed; M. W. Tamele und L. B. Ryland) 445
Colorimetrisch-chromatographische Ultramikroanalyse von gasförmigen Kohlenwasserstoffen (J. Janák; J. Janák) 446
Massenspektrometrische Bestimmung von Alkoholen in Produkten der Fischer-Tropsch-Synthese (S. H. Langer, R. A. Friedel, I. Wender und A. G. Sharkey jr.) 447
Bestimmung von Phenol in Isopropylbenzol (V. I. Ginzburg und T. A. Frišman) 447
Potentiometrische Bestimmung von freiem Alkali in Phenollösungen und Schmelzen aromatischer Sulfosäuren (M. A. Portnov und S. M. Šejn) . . 448
Schnellbestimmung von Zink in Viscosespinnflüssigkeiten (M. Saito, S. Nagamura und K. Ueno) 448
Anwendung der polarographischen Methode bei der Untersuchung einiger Plastmassen (V. D. Bezuglyj und V. N. Dmitrieva) 448
Nachweis von Phthalsäureisomeren und Benzoesäure in Alkydharzen (M. L. Adams und M. H. Swann; M. H. Swann) 449
Colorimetrische Bestimmung von Äthylcentralit (Diäthyl-Diphenylharnstoff) und Diphenylamin in Treibmitteln (J. Grodzinski) 449
Colorimetrische Phosphorbestimmung in Treibstoffen, die Tritolylphosphat enthalten (F. F. Hoffman, L. C. Jones jr., O. E. Robbins jr. und F. R. Alsberg) 450
Auftrennung und anschließende gravimetrische Bestimmung von Monoglyceridkonzentraten (P. Quinlin und H. J. Weiser jr.) 451
Bestimmung von Spuren freien Gossypols in Fetten, Ölen und Fettsäuren durch Papierchromatographie (G. Schramm und J. H. Benedict; W. A. Pone; M. D. Murray, R. T. O'Connor und J. D. Guthrie; W. H. King und F. H. Thurber) 451
Analyse von Haarwaschmitteln (S. H. Newburger) 452
Analyse von Nagellacken (S. H. Newburger; S. H. Newburger, M. A. Hall und J. H. Jones; J. H. Jones, C. D. Ritchie und S. H. Newburger) . . 452

Seite

3. Analysenmethoden auf dem Gebiete der Pharmazie

Bestimmung des Eusintomycins (N. N. Dychanov und R. I. Švidko) 297
Bestimmung von 2-p-Chorphenyl-3-methyl-2,3-butandiol (O. Cerri; W. D. Pohle, V. C. Mehlenbacher und J. H. Cook) 298
Papierchromatographisches Verhalten von 1-Äthinyl-cyclohexylcarbaminat und 1-Äthinyl-cyclohexyl-allophanat (F. R. Preuss und R. Kopp) . . . 298
Papierchromatischer Nachweis von Estern niederer Fettsäuren in ätherischen Ölen (R. Pohloudek-Fabini und K. Luthardt; E. Bayer und K.-H. Reuther) 299
Colorimetrische Bestimmung von Thujon (D. H. E. Tattje) 299
Colorimetrische Bestimmung von 1-Piperiton in Eukalyptusölen (D. H. E. Tattje; E. Guenther) 300
Spektrophotometrische Bestimmung von Serinen in Wollfett (B. F. Butney und R. Calvo; F. E. Luddy, A. Turner und J. T. Scanlan) 300
Colorimetrische Bestimmung von Digitalisglykosiden (D. H. E. Tattje; D. H. E. Tattje; D. H. E. Tattje) 300
Analytik von 5-Nitro-2-furaldehydsemicarbazon (H. Wunderlich) 301
Alkaloide (E. Sjöström und L. Nykänen; H. Lukesch und H. Pötter; K. Macek u. Mitarb.; J. Šerák und M. Kutáček; E. Pfankuch) 301
Trennung von 1,2,3-Trimercaptopropan von Dimercaptol (E. G. Rippie, A. A. Kondritzer und R. I. Ellin) 389
Colorimetrische Bestimmung von Acetylcholin durch die Hestrinsche Reaktion mit Hydroxylamin und ihre Anwendung in der Pharmazie (D. Vincent, G. Segonzac und M.-C. Vincent; S. Hestrin) 390
Polarographie des pharmakologisch aktiven Äthylenimoniumions (R. Mantsavinos und J. E. Christian; B. Cohen, E. R. van Artsdalen und J. Harris) 390
Colorimetrische Bestimmung von Salpetersäureestern (F. J. Bandelin und R. E. Pankratz; M. H. Swann und M. L. Adams) 391
Papierchromatographie der Antihistaminica (B. C. Cox, H. C. Heim und Ch. F. Poe) 391
Sympathicomimetica (R. Pohloudek-Fabini und K. König; R. Pohloudek-Fabini und K. König) 392
Spektrophotometrische Bestimmung von Adrenalin und Noradrenalin (U. S. von Euler und U. Hamberg; E. Egger und F. Lorenz) 393
Farbreaktionen und Bestimmung von Noradrenalonhydrochlorid (I. Gyenes, A. Mizsei und L. Szabó) 393
Analytik des Sulfanilyl-n-butylcarbamids (H. Bräuniger und H. Duda) . . 394
Titrimetrische Bestimmung der Phenothiazinderivate Rodipal, Thiantan und Propaphenin durch Zersetzung ihrer Reineckate und Verwendung von Wofatit als Ionenaustauscher (K. Howorka) 394
Colorimetrische Bestimmung von Chlordimethylaminopropyl-phenothiazin (S. Farkas) 395
Papierchromatographische Bestimmung von Prednisolon in Tabletten (P. D. Meister, C. A. Schlagel, J. E. Stafford und J. L. Johnson; L. M. Reinecke; J. G. Wagner, J. K. Dale, C. A. Schlagel, P. D. Meister und R. E. Booth; P. D. Meister, C. A. Schlagel, J. E. Stafford und J. L. Johnson; W. J. Mader und R. R. Buck) 395
Papierchromatographische Ermittlung des günstigsten p_H-Wertes für die Extraktion von Antibiotica (V. Betina; V. Ševčik, M. Podojil und A. Vrtišková; V. Betina und L. Pilátová) 396
Bestimmung von Dicillin (A. Miss und R. Ghimpu; G. Parker und L. Donegan) 396
Bestimmung von Piperazinhydrat in pharmazeutischen Präparaten (M. Hädicke) 397
Quantitative Trennung stickstoffhaltiger organischer Basen (L. Kum-Tatt) . 397

Seite

Alkaloide (J. Büchi und H. Schumacher; G. Nadeau, C. Sobolewski, L. Fiset und Ch. G. Farmilo; H. Kaneko; W. R. Maynard jr.; W. F. Bartelt und E. E. Hamlow; B. Chiarlo; G. Dušinský) 398

4. Analyse von biologischem Material

Eichung der Warburg-Gefäße (J. D. Ross und G. E. Gifford) 140
Kontrolle der Elektrophorese in Agargel (C. A. Williams und P. Grabar; Ch. Wunderly) 140
Natriumbestimmung im Serum bei Routine-Untersuchungen (R. F. L. Maruna) 141
Calcium (I. MacIntyre; S. Baar; H. Flaschka, A. A. Abd El Raheem und F. Sadek; J. Stern und W. H. P. Lewis; G. Anderegg, H. Flaschka, R. Sallmann und G. Schwarzenbach; M. E. Chilcote und R. D. Wasson; T. T. Gorsuch und A. M. Posner) 141
Bestimmung des Blutammoniaks und ihre Ergebnisse bei Leberkrankheiten (N. Zöllner und P. Birk; E. J. Conway; H. Borsook und J. W. Dubnoff) 143
Amperometrische Bestimmung des Ammoniumsulfatgehaltes in Serum (M. K. Abramov und I. L. Teodorovič) 144
Polarographische Bestimmung des Sauerstoffpartialdrucks in der Crebrospinalflüssigkeit (W. W. Alberts, E. Brochmann-Hanssen, R. B. Aird und S. Winston). Mit 1 Textabbildung 144
Jod (G. A. Robinson und H. A. DeLuca; S. B. Barker, M. J. Humphrey und M. H. Soley; A. Pillat, F. Trichtel und M. Oberhummer) 145
Spektrophotometrische Bestimmung von Eisen im Serum (T. Torii; S. Umemoto und Y. Yamamoto) 147
Alkoholbestimmung im Blut (L. A. Williams, R. A. Linn und B. Zak) 147
Trennung von höheren Fettsäuren aus menschlichem Blutserum (Č. Michalec) 147
Chromatographische Isolierung aromatischer Substanzen aus Urin (P. Smith) 148
Bestimmung von Lipoiden und Lipoproteinen auf Filtrierpapier (K. F. Talluto, R. R. Benerito und W. S. Singleton; K. M. Formusa, R. R. Benerito, W. S. Singleton und J. L. White) 148
Versuch zur Bestimmung der Gesamtlipoide im Serum (E. Swahn; F. A. Pezold) 149
Papierchromatographische Trennung von Serum-Lipoproteiden (Č. Michalec, M. Šťastný und E. Nováková) 149
Mikrobestimmung von Harnstoff in biologischen Flüssigkeiten (D. Watson und D. A. Pratt; F. Feigl) 149
Turbidimetrische Bestimmung des Blutharnstoffs (H. Lawrie) 150
Durchführung von Harnstoff-, Kreatinin- und Harnsäurebestimmungen (M. Eggstein; H. Popper, E. Mandel und H. Meyer; E. Prätorius und H. Poulson) 150
Colorimetrische Bestimmung von Äthanolamin und Serin in Lipoiden (S. Nojima und N. Utsugi 150
Bestimmung von Spermin, Spermidin und von anderen biogenen Aminen nach papierelektrophoretischer Abtrennung und ihre Mengenverhältnisse in tierischen Organen (F. G. Fischer und H. Bohn; E. Kawerau und Th. Wieland; Th. Wieland und G. Pfleiderer) 151
Bestimmung von Brenztraubensäure im Blut von Leberkranken und Diabetikern (M. Bianchessi; D. Cavallini und N. Frontali; T. E. Friedemann und G. E. Haugen) 152
Colorimetrische Bestimmung von Hydroxypyruvat und Glykolaldehyd (F. Dickens und D. H. Williamson; F. Dickens und D. H. Williamson; H. A. Stafford, A. Magaldi und B. Vennesland) 152
Bestimmung von 5-substituierten 3-Phenyl-2-thiohydantoinen (K. R. Hanson und D. R. Whitaker; J. Sjöquist) 153
Eignung von Färbemitteln zur quantitativen Proteinbestimmung in der Papierelektrophorese (V. Bonavita und V. Scardi; V. Scardi und V. Bonavita; V. Scardi, A. Orengo und E. Romano) 154

Seite

Bestimmung von Glykogen in der Leber (C. E. Searle und D. L. Woodhouse; A. Kemp und A. J. M. Kits van Heijningen) 154
Bestimmung aromatischer Nitroverbindungen in Urin (W. B. Koniecki und A. L. Linch) 155
Bestimmung flüchtiger Phenole in Urin (S. L. Tompsett) 155
Mikrobestimmung von Cholesterin (L. S. Galloway, P. W. Nielson, E. B. Wilcox und E. M. Lantz; W. M. Sperry und M. Webb) 155
Mikrobestimmungsmethode von Cholesterin und Cholesterinestern im Serum von Fingerspitzenblut (H. L. Rosenthal und L. Jud; H. L. Rosenthal, M. L. Pfluke und S. Buscaglia) 156
Papierchromatographie mit umgekehrten Phasen und eine Methode zur Anfärbung von Steroiden aus der Cholesteringruppe (R. P. Martin) 157
Elektrophoretische und chromatographische Trennung von butanollöslichen Harn-17-Ketosteroidkonjugaten (G. Cavina und L. Tentori) 157
Isolierung von Δ^4-Pregnen-11β,17α,20α,21-tetrol-3-on aus menschlichem Harn (R. E. Peterson, Ch. E. Pierce und B. Kliman; Ch. E. Pierce und R. E. Peterson; R. E. Peterson, S. Burstein und R. I. Dorfman) . . 158
Bestimmung des Gehaltes an Antikörpern durch Ausfällung auf Papier (A. E. Gurvič und R. B. Kapner; O. H. Lowry, N. J. Rosenbrough, A. Farr und R. J. Randall) 158
Nachweis und Bestimmung einiger Enzyme des Kohlenhydratstoffwechsels in Grünalgen (G. Richter; G. Beissenherz, H. J. Boltze, T. Bücher, R. Czok, K. H. Garbade, E. Meyer-Arendt und G. Pfleiderer; O. H. Lowry, N. J. Rosenbrough, A. L. Farr und R. J. Randall; G. Richter) 159
Colorimetrische Bestimmung der Glutaminsäure-Oxalessigsäuretransaminaseaktivität (F. L. Humoller, J. M. Holthaus und J. R. Walsh; P. Cabaud, R. Leeper und F. Wroblewski) 160
Spektralphotometrische Bestimmung von Zink in biologischem Material (J. A. Stewart und J. C. Bartlet) 219
Quantitative Bestimmung der Sulfhydrylgruppen in Geweben (T. Patzek; P. Flesch und E. Kun) 220
Elektrometrische Bestimmung von Chlorid im Serum und anderen biologischen Flüssigkeiten (D. Seligson, G. J. McCormick und K. Sleeman; B. Cunningham, P. L. Kirk und S. C. Brook; P. F. Scholander) 220
Spektrophotometrische Bestimmung von Chloriden in Schweiß und Serum durch Bildung eines Farbkomplexes mit s-Diphenylcarbazon und Quecksilber(II)-nitrat (J. L. Gerlach und R. G. Frazier) 220
Mikrobestimmung von Aceton und Acetylaceton in biologischen Flüssigkeiten (G. L. S. Pawan) 221
Rundfilterchromatographie langkettiger Fettsäuren bei der Analyse bakterieller Lipopolysaccharide (A. Nowotny, O. Lüderitz und O. Westphal; H. P. Kaufmann und W. H. Nitsch; M. H. Hack) 222
Bestimmung der Phospholipide und des Gesamtphosphors im Serum mit Chlorsäure (F. J. Goodwin, R. Thibert, D. McCann und A. J. Boyle; D. F. Boltz und M. G. Mellon) 222
Papierelektrophoretische Trennung von Phosphatiden (H. Zipper und M. D. Glantz; M. H. Paul und E. L. Durrum) 223
Photometrische Bestimmung von Phenylbrenztraubensäure im Urin M. Polonovski, P. Desgrez und F. Delbarre; H. Zahn; K. Kropp und K. Lang-O. Schrappe; W. Keup) 223
Aminosäuren (H. G. Knauff, W. Mialkowsky und H. Zickgraf; H. G. Knauff, W. Mialkowsky und H. Zickgraf; P. B. Hamilton; G. Martin, C. E. Blythe und H. Tongue; S. Moore und W. H. Stein; D. H. Simmonds; D. H. Spackman, W. H. Stein und S. Moore; S. Moore, D. H. Spackman und W. H. Stein; P. B. Hamilton; J. Heilmann, J. Barrollier und E. Watzke; A. Jeanes, C. S. Wise und R. J. Dimler; J. Chartier, F. W. van Klaveren und G. Vaillancourt; Z. S. Čulkova und I. I. Gumina; Ch. R. Willms und W. M. Harding; G. N. Zaiceva und N. P.

Seite

Tjuleneva; K. V. Giri, A. N. Radhakrishnan und C. S. Vaidyanathan; F. Bode; W. Matthias; N. Rao und T. Wadhwani; E. Schwerdtfeger; O. Mikeš; Th. Wieland und E. Kawerau; H. Michl; H. Michl; B. Keil; J. K. Visakorpi und A.-L. Puranen; G. Werner und O. Westphal; J. Puranen, A.-L. Puranen und N. Hallmann; D. Gross; S. S. Schiaffino, J. J. McGuire und H. W. Loy; H. W. Loy jr., W. P. Parrish und S. S. Schiaffino; J. P. Spies, E. J. Coulson, D. C. Chambers, H. S. Bernton, H. Stevens und J. H. Shimp; A. S. M. Selim, M. E. A. Ramadan und M. M. El-Sadr; R. Kuhn und P. Desnuelle; D. Monnier und R. Guerne; H. Stegemann und H. F. Griffin; H. Stegemann; H. R. Roberts und M. G. Kolor; H. R. Roberts und M. G. Kolor; I. G. Fels; R. F. Neuman und M. A. Logan; R. E. Neuman und M. A. Logan). Mit 1 Textabbildung 223

Histochemische Nachweise von Aminogruppen im Eiweiß frischer Gewebeschnitte von Bohnenkeimblättern (K. Surrey) 233

Mikrobestimmung von Proteinen und Peptiden (H. Nielsen) 234

Colorimetrische Eiweißbestimmung in Cerebrospinalflüssigkeit und Urin (A. C. Kibrick; G. R. Kingsley) 235

Spektrophotometrische Eiweißbestimmung von Algenprotein (B. R. Hewitt) 235

Abscheidung von β-Lipoprotein aus normalen und hyperlipämischen menschlichen Seren (A. Scanu, L. A. Lewis, und I. H. Page; J. Folch, L. Ascoli, M. Lees und N. LeBaron; L. A. Abell, B. B. Levy und F. E. Kendall; C. H. Fiske und Y. Subbarow) 235

Bestimmung von Glycerin im Blut oder Serum (D. Biesold und E. Strack) 236

Photometrische Bestimmung proteingebundener Hexosen (C. H. Brieskorn und H. W. Berg; F. A. Loewus) 237

Beitrag zur Bestimmung des Kohlenhydratanteils innerhalb der einzelnen Serumeiweißfraktionen (H. Südhof; E. Köiv; Ch. Wunderly und S. Piller; W. Grassmann und K. Hannig) 237

Bestimmung der freien Zucker in der Skeletmuskulatur von Kabeljau und Hering (N. R. Jones; S. M. Partridge; S. M. Partridge) 238

Mikrotitrimetrische Enzymbestimmung durch Konstanthalten des p_H-Wertes (M. Schwartz und T. C. Myers) 238

Bestimmung von Pepsin im Harn (L. K. Christensen) 239

Halbquantitative Bestimmung der Carbonanhydrase (E. Cutolo; Keilin und Mann) 240

Nachweis von Amylase, α-Glucosidase und Phosphorylasen im menschlichen Schweiß (H. Wohnlich) 240

Untersuchungen über den Äthylenstoffwechsel der Tomatenfrucht (M. S. Spencer) 303

Adrenalinbestimmung im Urin (M. del Refugio Balcázar-de-Aztegui, M. Aubanel Herrera, P. Hernández Arzaba, A. Trujillo González und J. Balcázar Padilla; U. S. von Euler und I. Floding; Ch. Sobel und R. J. Henry) 303

Chromatographischer Nachweis von geringen Mengen Thyroxin im Serum (V. Štolc; C. H. Bowden, N. F. MacLagan und J. H. Wilkinson) . . . 304

Papierchromatische Untersuchung von Thyroxin- und anderen Jodthyroninpräparaten (Sz. Donhoffer, I. Járai, Gy. Mestyán, Gy. Szegvári und I. Várnai; C. H. Bowden, N. F. MacLagan und J. H. Wilkinson) . . . 304

Sterine, Steroide (H. Rosenkrantz, P. Potvin und P. Skogstrom; F. J. Ritter und J. Hartel; J. W. H. Zijp; R. Neher; R. Neher; L. Stárka; W. Staib und W. Schild; S. Lieberman, B. Mond und E. Smyles; R. D. Bulbrook, F. C. Greenwood und B. S. Thomas; A. E. Kellie und A. P. Wade; G. Tappi, E. M. Andreoli und E. Frea; W. Pschyrembel und G. E. Halder; B. Rässler und W. Hohlweg; W. Pschyrembel und G. E. Halder; T. Seki) 304

Trennung der Flavine aus Mikroorganismen (J. L. Peel) 308

Bestimmung des Vitamin D-Gehaltes im Blutserum (W. N. Bukin und I. N. Garkina) 308

Seite

Ferrohämoglobin-Löslichkeitstest und seine Genauigkeit (C. A. J. Goldberg; C. A. J. Goldberg) 309
Elektrophoretische Analyse des menschlichen Hämoglobins (E. M. Shooter, E. R. Skinner und J. C. White) 310
Mikromethode zur photometrischen Bilirubinbestimmung in Capillarblut von Neugeborenen (D. Rothenberger; D. Y.-Y. Hsia, H.-H. Hsia und S. S. Gellis) 310
Fluorimetrische Bestimmung von Kynurensäure und Xanthurensäure aus menschlichem Urin (K. Satoh und J. M. Price) 311
Bestimmung von Xanthin und Harnsäurederivaten (F. Bergmonn, S. Dikstein und M. Chaimovitz; S. Dikstein, F. Bergmann und M. Chaimowitz) 311
Nachweis von Pyrimidindesoxyribosiden und Desoxyribotiden auf Papierchromatogrammen (J. G. Buchanan, C. A. Dekker und A. G. Long; J. Jonsen, L. Haavaldsen und S. Laland) 312
Trennung von Nucleotiden an Austauschersäulen (H. G. Pontis und N. L. Blumson; R. M. Bock und N.-S. Ling) 312
Photometrische Bestimmung der Adeninnucleotide im Blut (G. Vogel) . . . 313
Trennung und Bestimmung der Nucleotide des Gehirns (W. Koransky; M. A. Jermyn und F. A. Isherwood; I. Berenblum und E. Chain; C. P. Barnum, C. W. Nash, E. Jennings, O. Nygaard und H. Vermund) 313
Radiochromatographische Identifizierung von Phosphorsäureestern in der Hefe (J. K. Miettinen) 314
Bestimmung von Gesamteiweiß und Nucleinsäuren in Gewebskulturen (E. Kovács; H. M. Kalckar; L. K. Christensen; G. E. Perlmann; D. Edson) 315
Bestimmung von Ribonucleinsäure im Bereich unter Mikrogrammen (J.-E. Edström) 315
Fluorimetrische Bestimmung von Desoxyribonucleinsäure in tierischen Geweben (J. M. Kissane und E. Robins) 316
Bestimmung von Desoxyribonucleinsäure in Wurzelspitzen vor und nach Kälteeinwirkung (J. K. Heyes und G. W. Shaw) 316
Mikrobestimmung von Ribonuclease (J. C. Houck) 317
Esterase-Nachweis (H. F. Linskens; H. F. Linskens) 317
Bestimmung der Serumtransaminase (M. Ševela; S. Reitman und S. Frankel) 317
Elektrophoretische Trennung und Klassifizierung von Blutplasmaesterasen (K.-B. Augustinsson; P. Flodin und D. W. Kupke) 318
Nachweis der Katalase- und Peroxydaseaktivität des Hämoglobins (J. Uriel; P. Círabar und C. H. Williams; J. Uriel und J. J. Scheidegger) . . 318
Colorimetrische Bestimmung der Lipase im Urin (M. M. Nachlas und R. Blackburn) 318
Colorimetrische Bestimmung des Kaliums im Serum (E. Rahm) 453
Gleichzeitige spektrophotometrische Kupfer- und Zinkbestimmung in tierischem Gewebe (J. T. McCall, G. K. Davis und T. W. Stearns) . . . 453
Colorimetrische gleichzeitige Bestimmung von Kupfer und Eisen in Serum (B. Zak) 454
Zwei Methoden zur Bestimmung von Blutalkohol (P. L. Kirk, A. Gibor und K. P. Parker). Mit 1 Textabbildung 454
Mikrobestimmung der Fettsäuren im Blutserum (N. A. Pikaar und J. Nijhof) 456
Bestimmung von unveresterten Fettsäuren im normalen menschlichen Plasma (A. Svanborg, L. Svennerholm, J. von Dorrien und M. R. Soomägi M. I. Grossman und Mitarb.) 457
Spektrophotometrische Bestimmung von Phosphatestern, Succinat und Lactat (R. K. Morton; E. C. Slater) 457
Colorimetrische Harnstoffbestimmung (Y. Nadai; G. W. Watt und J. D. Chrip 458
Bestimmung von Cholin (L. W. Wheeldon und F. D. Collins) 458
Aminosäuren (S. S. Schiaffino, J. J. McGuire und H. W. Loy; S. S. Schiaffino, J. J. McGuire und H. W. Loy; H. W. Loy, W. P. Parrish

Seite

und S. S. Schiaffino; F. D. Collins und L. W. Wheeldon; L. W. Wheeldon und F. D. Collins; H. G. Waddill und G. Gorin; G. Meyniel, P. Blanquet, J. Mounier und M. Estibotte; P. Soupart; S. Moore und W. H. Stein) 459
Papierchromato-ionophoretisches Schnellverfahren zum Nachweis von Diaminopimelinsäure in Bakterienhydrolysaten (J. Blass; J. Blass, O. Lecomte und J. Polonowski) 460
Spektrophotometrische Bestimmung von reduziertem Glutathion (Y. Avi-Dor und R. Lipkin; Y. Avi-Dor und J. Mager; Y. Avi-Dor und J. Mager) 460
Proteine (W. Pohlit und H. Schittko; D. R. Davis, T. A. Teague, B. J. Dietz und R. E. Budd; W. P. Jencks, E. L. Durrum und M. R. Jetton; A. G. Gornall, C. J. Bardawill und M. M. David; J. C. Aull und W. M. McCord; H. P. Rieder; I. Abelin; O. H. Lowry u. Mitarb.; M. Eggstein und F. H. Kreutz; T. H. Kennedy; J. M. Denucé und M. Rabaey) 461
Mikrobestimmung von Glucose in Blut und Plasma (J. A. C. van Pinxteren). 463
Inulinbestimmung in Blut und Urin (E. R. Froesch, J. B. Reardon und A. E. Renold; A. Higashi und L. Peters) 463
Bestimmung von Catechinaminen (Epinephrin und Norepinephrin) im Urin (R. B. Johnson jr.; A. Lund; U. S. von Euler und I. Floding) 463
Reaktionen von 5-Formylfuransäure (5-Aldehydobrenzschleimsäure) und 2,5-Diformylfuran (2,5-Difurfuraldehyd) (J. M. Bowness; J. M. Bowness; Z. Dische) 464

5. Toxikologische Analyse

Tabellen mit spektrophotometrischen Daten für 166 giftige organische Substanzen, 25 Pflanzenbasen und 4 menschliche Stoffwechselprodukte (L. W. Bradford und J. W. Brackett) 319
Überblick über die chromatographischen Methoden in ihrer Bedeutung für die forensische Chemie (A. J. McBay) 319
Toxikologische Mikrobestimmung von Arsen durch Polarographie (B. Cristau; G. P. Haight jr.; J. Cribier) 319
Isolierung von Barbituraten aus verwesendem Organmaterial für forensische Zwecke (E. J. Algeri) 320
Colorimetrische Methode zur Bestimmung des Muschelgiftes (H. Sommer und K. F. Meyer; E. F. McFarren, E. J. Schantz, J. E. Campbell und K. H. Lewis) 320
Berichtigung 160
Namen- und Sachverzeichnis 465

Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

Phthalocyanines as Oxidation-Reduction Indicators

Part V*

Titration of Iron (II), Uranium (IV) and Molybdenum (V) with Sodium Vanadate

By

G. Gopala Rao and T. P. Sastri

(Eingegangen am 20. Oktober 1958)

Gopala Rao and coworkers[3] have used diphenylamine, diphenylbenzidine and diphenylamine sulphonic acid as inside indicators, in titrations of ferrous iron with a standard solution of sodium vanadate adding sufficient phosphoric acid to complex the ferric iron. They find that the indicator correction is negligible in titrations with 0.1 or 0.05 N sodium vanadate solution with any one of these three indicators, unlike in the reverse titrations carried out by Furman[1], Willard and Young[6] and Kolthoff and Sandell[2]. However, Gopala Rao and coworkers[3] found that the reaction between the indicator and the vanadate is somewhat slow. In order to make the indicator colour change appear sharply at the end point, they have recommended the addition of a small amount of sodium oxalate to catalyse the reaction. 2 ml of 0.1 M solution of sodium oxalate has been found to be quite sufficient for the purpose. In titrations of many reductants with sodium vanadate at the room temperature, sodium oxalate does not cause any interference as it does not react with the vanadate under the conditions of titration.

N-phenylanthranilic acid was first introduced by Syrokomskij and coworkers[5] for the titration of ferrous sulphate with vanadic acid in 5—6 N sulphuric acid medium.

Recently Gopala Rao and Sastri[4] have described the use of copper phthalocyanine tetrasulphonic acid (Cu-PTS) as an indicator in cerimetry and in permanganometry. Now we have investigated the use of the same indicator in vanadametry.

Experimental

A. 0.1% solution of Cu-PTS is prepared from a sample of Cu-PTS kindly supplied as a gift by Dr. H. Vollmann of Farbenfabriken Bayer (Leverkusen). One or two drops of this solution is sufficient for 50 to 60 ml of the titration mixture.

It has been observed that in titrations with ceric sulphate and potassium permanganate, the original turquoise blue colour of the dye is replaced by a pink on adding a slight excess of the oxidant. The pink

* Part IV: See Z. analyt. Chem. **163**, 266 (1958).

Table 1a

Influence of Vanadyl and Iron(III) Salts on the Cu-PTS-Vanadium(V) Reaction in Sulphuric Acid Medium

Volume of 0.05 M vanadium (IV) solution added	Volume of 0.05 M iron (III) solution added	Time taken for the colour change of the indicator — Sulphuric acid				
		6 N	8 N	10 N	12 N	14 N
nil	nil	No pink flash; turquoise blue colour fades in 60 sec	No pink flash; turquoise blue colour fades in 40 sec	Grey colour in 12 sec; becomes colourless in 20 sec	Immediate grey colour; deep pink colour in 2 sec, stable for 40 sec	Immediate deep pink colour, stable for 50 sec
nil	3 ml	Same as above	Light grey colour in 15 sec; fades in 40 sec	Same as above	Immediate pink colour, stable for 40 sec	Same as above
nil	5 ml	Colour change not distinct; turquoise blue colour fades in 30 sec	Light grey colour in 15 sec; fades in 30 sec	Grey colour in 10 sec; becomes colourless in 20 sec	Immediate pink colour, stable for 40 sec	Same as above
3 ml	nil	No perceptible colour change	No perceptible colour change	No perceptible colour change	Grey colour in 5 sec; no pink colour	Same as above
5 ml	nil	No perceptible colour change	No perceptible colour change	No perceptible colour change	No perceptible colour change	Same as above
5 ml	5 ml	No perceptible colour change	Colour change not distinct	Colour change not distinct	Colour change not distinct	Same as above

Table 1b

Influence of Vanadyl and Iron(III) Salt on the Cu-PTS-Vanadium(V) Reaction in Hydrochloric Acid Medium

Volume of 0.05 M vanadium(IV) solution added	Volume of 0.05 M iron(III) solution added	Time taken for the colour change of the indicator		
		6 N	7 N	8 N
nil	nil	Light pink flash in 10 sec; becomes colourless in 20 sec	Light pink flash in 3 sec; becomes colourless in 15 sec	Pink flash appears immediately; becomes colourless in 15 sec
nil	3 ml	No pink flash; colour changes from greenish-yellow to yellow in 15 sec	No pink flash; colour changes from greenish-yellow to yellow	Colour changes from greenish-yellow to yellow immediately
nil	5 ml	Colour changes from greenish-yellow to yellow in 10 sec	Same as above	Same as above
3 ml	nil	No perceptible colour change	Turquoise blue colour discharged immediately	Turquoise blue colour discharged immediately
5 ml	nil	No colour change	Same as above	Turquoise blue colour discharged immediately
5 ml	5 ml	No perceptible colour change	Colour changes from greenish-yellow to yellow immediately	Colour changes from greenish-yellow to yellow immediately

colour is rather unstable and the solution becomes almost colourless.

The authors have observed that the speed of reaction of vanadic acid with the Cu-PTS indicator is very slow when the concentration of sulphuric acid in the medium is low and that the speed increases with increasing concentration of the acid. For instance it has been found that the addition of a drop of 0.05 N sodium vanadate in 4 N sulphuric acid discharges the turquoise blue colour of the indicator in about two minutes without the production of any pink colour due to the intermediate oxidation product. In 6 N sulphuric acid the turquoise blue colour is discharged in 60 seconds, without the formation of the intermediate pink colour. The first perceptible formation of an intermediate pink colour is noticed only in 12 N sulphuric acid. In hydrochloric acid medium, however, the pink colour of the intermediate oxidation product of the indicator appears even at 6 N concentration. In Tables 1a and 1b are given the detailed results

on the influence of iron(III) and vanadium(IV) salts on the reaction between vanadic acid and the Cu-PTS dye in sulphuric and hydrochloric acid media respectively.

It is seen from Tables 1a and 1b that (1) the colour change of the indicator takes place more rapidly in hydrochloric acid than in sulphuric acid medium (2) Fe^{III} ions somewhat accelerate the indicator-vanadate reaction and this effect is more marked in hydrochloric acid than in sulphuric acid and (3) the colour change of the indicator is retarted to a great extent by vanadium(IV) up to about 12 N sulphuric acid and 6 N hydrochloric acid. The retardation disappears in 14 N sulphuric acid and 7 N hydrochloric acid respectively. Moreover, the authors have noticed that the inhibitive effect of the vanadyl ion can be overcome by the addition of 3 ml of syrupy phosphoric acid to a total volume of 60 ml. The authors have further observed that oxalic acid accelerates the reaction between vanadic acid and the dye indicator. But this acceleration by oxalic acid is counteracted to some extent by the vanadyl ion; mixtures of oxalic and phosphoric acids in various proportions have been tried but even their combined effect has not been found strong enough to enable a sharp colour change to be obtained at acidities lower than 12 N sulphuric acid or 6 N hydrochloric acid. A sharp colour change can, however, be obtained in 14 N sulphuric acid without the addition of phosphoric acid.

Titration of Iron(II) in Sulphuric Acid Medium with 0.05 N Sodium Vanadate Solution

From the results presented above, it appears possible that the titration of Fe^{II} with vanadate can be carried out in 12 N sulphuric acid medium, adding 3 ml of syrupy phosphoric acid for each 60 ml of the reaction mixture. The addition of phosphoric acid may be avoided by carrying out the titration in 14 N sulphuric acid. The results are presented in the Table 2.

Table 2

Amount of Fe^{II} taken in millimols	Amount of Fe^{II} found in millimols	
	in 12 N sulphuric acid + phosphoric acid	in 14 N sulphuric acid
0.0672	0.0671	0.0671
0.1682	0.1686	0.1686
0.2016	0.2021	0.2017
0.2352	0.2346	0.2346
0.2688	0.2691	0.2691

In sulphuric acid concentrations of 12 N and above, the Cu-PTS indicator assumes a green colour. It is necessary to use three drops of a 0.1 per cent solution of the Cu-PTS indicator for every 60 ml of the titration mixture. The indicator correction has, however, been found to be only 0.02 ml of 0.01 N sodium vanadate solution. The correction can be neglected while working with a 0.05 N sodium vanadate solution.

Titrations in Sulphuric Acid Medium with 0.01 N Sodium Vanadate Solution

In titrations of small quantities of iron(II) with 0.01 N sodium vanadate solution, the retarding effect of vanadium(IV) on the indicator-vanadate reaction is not perceptible so that it has been possible to carry out the titration even in 12 N sulphuric acid without the addition of phosphoric acid. An indicator correction of 0.02 ml of 0.01 N vanadate solution is necessary. It is interesting that with diphenyl benzidine and N-phenylanthranilic acid as indicators, a higher indicator correction is necessary. This will be clear from the Table 3.

Table 3

Indicator	Titre value millilitres	Indicator correction millilitres
Diphenyl benzidine	7.18	0.06
N-phenylanthranilic acid	7.16	0.04
Cu-PTS	7.14	0.02
Theoretical	7.12	—

On account of the low indicator correction needed when Cu-PTS is used as indicator, we recommend this indicator for standardization of dilute solutions of sodium vanadate.

Titration in Hydrochloric Acid Medium

From the observations recorded in Table 1 b, it will be expected that one should be able to carry out the titration of Fe^{II} with vanadate using Cu-PTS as indicator, in an overall hydrochloric acid concentration of 7 N. The authors have found that in the actual titration of Fe^{II} with vanadate, the colour change of the indicator is quite sharp but the titre values are lower than the theoretical. This is not due to aerial oxidation, because it has been found that the error persisted even in titrations carried out in a nitrogen atmosphere. In titrations carried out in the usual manner, it has been noticed that, towards the close of the titration (i.e.) approximately 1 ml before the end point, the yellow-green colour of the solution turns into brownish-yellow on adding a drop of vanadate. In the course of a few seconds this assumes again the original yellow-green colour. As the end point draws closer, the time taken for the yellow colour to reverse to the yellow-green increases and the intensity of the green colour also decreases in the course of such reversals. Finally when the titre is approximately 0.5 ml short of the actual end point, the green due to the indicator is permanently discharged. Phosphoric acid has been found to be without any effect in overcoming this difficulty. Further more, it is to be noted that in the titration of an iron(II) solution with vanadate in 7 N hydrochloric acid, the end point colour obtained with the Cu-PTS indicator is brownish-yellow and not pink as obtained in the titration in 12 to 14 N sulphuric acid

medium. In view of these difficulties the Cu-PTS iindicator is not recommended for the vanadametric titration of iron(II) in hydrochloric acid medium.

Determination of Uranium(IV) with Sodium Vanadate Solution

The authors have now found that Cu-PTS dye can be employed as an inside indicator in the titration of uranium(IV) with sodium vanadate solution provided the overall sulphuric acid concentration of the solution is maintained at 12 N. However, the titration is to be carried out dropwise towards the end, waiting for 15—20 seconds before the addition of the next drop of the vanadate solution. This time interval is necessary for the reaction between the pink coloured intermediate oxidation product of Cu-PTS and the uranium(IV) to reach completion. The solution is vigorously shaken and the next drop of vanadate is added, only after the reappearance of the green colour of the Cu-PTS. The need for a slow titration is successfully obviated if 3 ml of syrupy phosphoric acid are added to the titration mixture from the start.

The authors have further observed that acid concentrations exceeding 14 N, are deleterious for the successful functioning of the indicator. At acid concentrations of 14 N and above, the reduction of the pink intermediate by uranium(IV) is considerably retarded, resulting in the complete and premature oxidation of the indicator. Consequently lower titre values are obtained, however slowly the titration may be carried out towards the end. In view of this difficulty and the general sluggishness of the indicator in the absence of phosphoric acid, the authors prefer to titrate uranium(IV) with vanadate in the presence of phosphoric acid, keeping the overall sulphuric acid concentration of the solution at 12 N; under these conditions the titration can be carried out with the following advantages: (1) the titration can be carried out rapidly (2) there is no risk of a premature end point and (3) a sharp colour change of the indicator is obtained at the stoichiometric end point from green to pink. The authors have carried out a number of titrations under these conditions. Some typical results are given in the Table 4.

Table 4

Uranium(IV) taken in milli-equivalents	Uranium(IV) found in milli-equivalents
0.02476	0.02481
0.04520	0.04525
0.07812	0.07822
0.1250	0.1253
0.1808	0.1808
0.2500	0.2502

Vanadametric Estimation of Molybdenum(V) using Cu-PTS as Indicator

The authors have now carried out experiments to ascertain the optimum conditions for the titration of molybdenum(V) with sodium vanadate using Cu-PTS as inside indicator. It has been found that the titration

can be carried out at 12 N sulphuric acid concentration with the addition of 3 ml of syrupy phosphoric acid to the titration mixture. In titrations carried out without phosphoric acid, the authors have found that the indicator gets progressively destroyed towards the end. If, however, the indicator is added in instalments (i.e.) two drops at the beginning of the titration and one drop towards the end and if the titration

Table 5

Mo(V) taken in millimols	Mo(V) obtained by vanadametric titration	
	With the addition of phosphoric acid (rapid titration)	Without the addition of phosphoric acid (slow titration)
0.0198	0.0198	0.0198
0.0397	0.0396	0.0396
0.0603	0.0604	0.0604
0.1185	0.1185	0.1185
0.1981	0.1976	End point not clear
0.2473	0.2471	End point not clear

is carried out slowly and with vigorous shaking, the titration can be carried out even in the absence of phosphoric acid. But this does not apply to cases, where a high titre (exceeding 5 ml of 0.025 N) of vanadate is necessary. The results are presented in the Table 5.

Summary

Investigations on the use of copper phthalocyanine tetrasulphonic acid (Cu-PTS) as a redox indicator in vanadametry have given the following results:

1. Cu-PTS serves well as a redox indicator in the titration of iron(II) with 0.05 N sodium vanadate solution while keeping the sulphuric acid concentration of the medium at 12 N and adding 3 ml of syrupy phosphoric acid for each 60 ml of the reaction mixture. The indicator correction is negligible. The addition of phosphoric acid can be avoided by carrying out the titration in 14 N sulphuric acid.

2. In the estimation of small quantities of iron(II) with 0.01 N sodium vanadate, it is possible to carry out the titration in 12 N sulphuric acid even without the addition of phosphoric acid. The indicator correction has been found to be 0.02 ml of 0.01 N vanadate, which is smaller than that required with diphenylbenzidine and N-phenylanthranilic acid.

3. Cu-PTS cannot be used as an inside indicator in the titration of iron(II) in hydrochloric acid medium.

4. Cu-PTS can be used as an internal indicator in the titration of uranium(IV) and molybdenum(V) with sodium vanadate, while keeping the sulphuric acid concentration of the mixture at 12 N and adding 3 ml of syrupy phosphoric acid.

References

[1] Furman, N. H.: Ind. Engng. Chem. **17**, 314 (1925); cf. Z. analyt. Chem. **71**, 75 (1927). — [2] Kolthoff, I. M., and E. B. Sandell: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **2**, 140 (1930); cf. Z. analyt. Chem. **87**, 473 (1932). — [3] Rao, G. Gopala et al.: Current Sci. **11**, 306 (1943); **13**, 47, 180 (1945); **18**, 72, 124, 169, 402 (1949). — [4] Rao, G. Gopala, and T. P. Sastri: Z. analyt. Chem. **160**, 109 (1958); **163**, 263, 266 (1958). — [5] Syrokomskij, V. S. and coworkers: J. Amer. chem. Soc. **58**, 928 (1936). — Zavodskaja Laborat. **7**, 1093 (1938). — [6] Willard, H. H., and Ph. Young: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **4**, 187 (1932).

Prof. Dr. G. Gopala Rao, Department of Chemistry, Andhra University, Waltair (India)

The National Research Centre, Cairo, Egypt, U.A.R.

Eriochrome Black A as Reagent for Spectrophotometric Microdetermination of Cobalt in Presence of Nickel

By

Abdel-Aziz M. Amin, A. A. Abd El Raheem and Farouk A. Osman

With 5 Figures in the Text

(Eingegangen am 5. November 1958)

Owing to the lack of selectivity of most colorimetric reagents for the determination of cobalt, this metal is usually separated from the accompanying metals by tedious and time-consuming operations, such as precipitation, electrodeposition and/or solvent extraction[9]. Of the widely adopted methods for the colorimetric determination of cobalt is that based on the use of 1-nitroso-2-naphthol, which gives a brick red precipitate with cobalt ions in slightly acid, neutral or ammoniacal solutions; however, many difficulties have been encountered by interfering ions[2,5,7,8]. Tetraphenylarsonium chloride forms a blue chloroform-soluble reaction product between cobalt thiocyanate complex and an aryl "onium" ion, which was used for the determination of 10 to 200 μg of cobalt in synthetic samples of uranium and cobalt; but the determination of smaller amounts of cobalt is not reported[9]. The use of diethyldithiocarbaminate for the precipitation of cobalt requires preliminary separation of iron and manganese by precipitation with ammonia and removal of copper by electrolysis[4]. Yoe and Barton[11] described the use of 2-nitroso-1-naphthol for the colorimetric determination of some metals and the same reagent was used by Clark[3] for the determination of submicrogram quantities of cobalt in soils; however, copper, manganese, nickel, palladium and tin should be removed.

Schwarzenbach and Biedermann[10] determined the acidity constants of four Eriochrome dyestuffs, namely, Eriochrome blue black B, Eriochrome blue black R, Eriochrome black T and Eriochrome black A. Abd El Raheem and Amin[1] have recently described the applicability of Eriochrome black A (Erio A for short) for the detection of the equivalence points of EDTA titrations of some metals and determined the sensitivity limits of detection of several metals using Erio A as a reagent. During their study of the behaviour of Erio A towards different polyvalent cations, it was found, that cobalt forms a red water-soluble complex with Erio A at $p_H \simeq 10$, from which cobalt was not displaced by the addition of even a large excess of EDTA.

In this paper a new method is described involving the spectrophotometric determination of cobalt in the presence of some other polyvalent cations especially nickel by measuring the optical absorbance of a buffered solution (p_H 10) containing a known amount of Erio A in the absence of polyvalent ions and in the presence of cobalt together with some other polyvalent cations. Most of the foreign cations were easily masked by the addition of a large excess of EDTA solution. The absorbance of the solution was measured at a wavelength of 620 mμ. The effect of time, temperature, foreign ions and p_H on the development of the red colour of the cobalt-Erio A complex is discussed. The proposed procedure has the advantage of sensitivity, stability and simplicity.

Development of the Procedure

Schwarzenbach and Biedermann[10] reported the two steps of colour change observed with the gradual increase of the p_H value of the Erio A solution; below p_H 6 the solution is red, between 8 and 10 the colour turns blue and above 11 it turns red again. The three colour species of this indicator may be symbolised by H_2D^-, HD^{2-} and D^{3-}. The ionisation reactions are represented by:

$$\underset{\text{red}}{H_2D^-} \rightleftharpoons \underset{\text{blue}}{HD^{2-}} + H^+ \rightleftharpoons \underset{\text{red}}{D^{3-}} + 2H^+ .$$

The two acidity constants K_1 and K_2 may be expressed by the mass action law as follows:

$$K_1 = \frac{[HD^{2-}]\,[H^+]}{[H_2D^-]}$$

$$\text{and } K_2 = \frac{[D^{3-}]\,[H^+]}{[HD^{2-}]} .$$

By spectrophotometric measurements of the absorbance of buffered solutions of Erio A at different p_H values, Schwarzenbach and Biedermann found that pK_1 and pK_2 of these two ionisation steps amount to

6.2 and 13.0 respectively. From these data the ratio of the blue HD^{2-} species to the red H_2D^- at p_H 10 may be calculated approximately in the following manner:

$$K_1 = \frac{[HD^{2-}]\,[H^+]}{[H_2D^-]}$$

$$6.31 \times 10^{-7} = \frac{[HD^{2-}]\,10^{-10}]}{[H_2D^-]}$$

Therefore, $[HD^{2-}] / [H_2D^-] = 6.31 \times 10^3$.

Such a high ratio indicates that Erio A may be assumed to be completely ionised to the blue HD^{2-}form at p_H 10. Therefore, the absorbance of the red colour produced at equilibrium by the formation of an Erio A-metal complex is practically not affected by the very minute amount of the red colour produced by the H_2D^- species of Erio A.

Experimental

Reagents and Equipments

Erio A solution. Dissolve 40 mg of the pure dye in 100 ml of methanol and keep in a dark place.

Cobalt nitrate solution. Prepare 0.001 M solution of the nickel-free cobalt nitrate and standardise with 0.001 M EDTA solution[6].

Other metal salt solutions. Prepare 0.01 M solutions of Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Mn and Ni nitrates.

Buffer p_H 10. Dissolve 13.8 g of ammonium chloride and 88 ml of concentrated aqueous ammonia in 250 ml of redistilled water.

EDTA solution. Prepare 0.01 M solution by dissolving 3.722 g of disodium ethylenediaminetetraacetate dihydrate in 1 litre of redistilled water.

Other reagents. Tartaric acid, and ascorbic acid.

Volumetric flasks. A number of 25 ml volumetric flasks previously cleaned with chromic acid and finally washed several times with redistilled water.

Pipettes and burettes. An ultramicroburette having a capacity of 200 microlitres with 200 divisions was used for the transfer of the cobalt solution into the volumetric flasks. Other reagents were transfered by calibrated pipettes.

Spectrophotometer. A Coleman Model 14 Universal spectrophotometer was used for all absorbance measurements of solutions. The cuvettes have 13.06 mm optical thickness.

Absorbance of Erio A and its Cobalt Complex

The absorbance of an Erio A solution, containing 400 μg of the dye in 25 ml, buffered to p_H 10, was measured at different wavelengths, using bidistilled water to set the zero readings of absorbance. Similarly the spectral absorbance was measured for the same concentration of the dye at the same p_H but in the presence of known amounts of cobalt salt. Fig. 1 represents the spectral absorbance curve of Erio A in the absence of cobalt (continuous curve) and that of the same concentration of Erio A in the presence of 4.4 μg of cobalt (interrupted curve). Both solutions were made 0.002 M with respect to EDTA, to prevent any interference

due to foreign cations that might be present in the reagents or in the redistilled water. The maximum absorbance of the pure Erio A was found to be at a wavelength of 630 mμ, while that of cobalt-Erio A complex was at 560 mμ. Although the dye showed a maximum absorbance at 630 mμ, the wavelength 620 mμ was found more suitable for the measurements in this work as it gave more accurate and reproducible results.

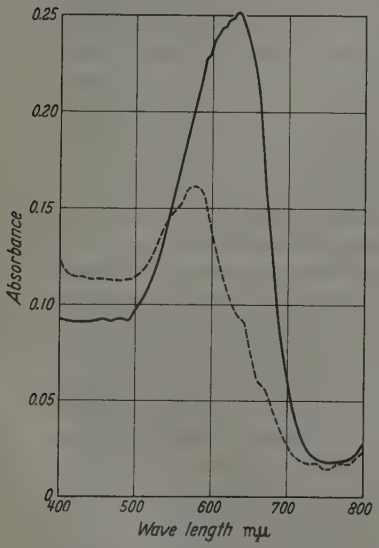


Fig. 1

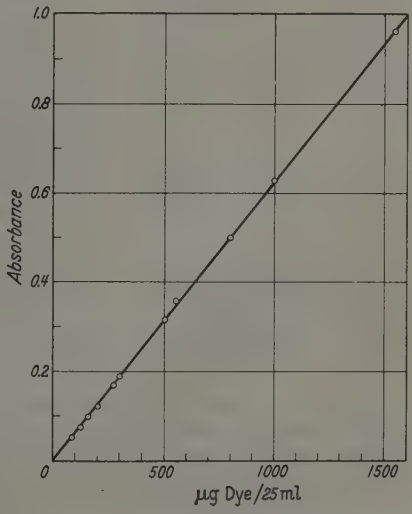


Fig. 2

Fig. 1. ——— Absorbance curve of 400 μg Erio A in 25 ml at p_H 10 measured at different wavelengths. ------- Absorbance curve of 400 μg Erio A and excess of cobalt in 25 ml at p_H 10 measured at different wavelengths

Fig. 2. Calibration absorbance curve of Erio A solution at p_H 10 measured at 620 mμ

The absorbance of solutions containing varying amounts of Erio A between 80 and 1500 μg in 25 ml, buffered to p_H 10, was measured at the wavelength of 620 mμ. The results of these measurements, which are reproduced in Fig. 2, indicate that the concentration of Erio A is proportional to the absorbance of the solution. This relationship being a straight line shows that it obeys LAMBERT-BEER law.

Effect of Time. The absorbance of cobalt-free Erio A solution at p_H 10 in the presence of EDTA was not affected by standing for a period of not less than 4 hours at the room temperature; however, when the solution was left overnight its absorbance decreased considerably.

The effect of time were also investigated on Erio A solutions containing 400 μg of the dye, 1.60 μg of cobalt and 30 μg of nickel, to which 5 ml of

0.01 M EDTA solution were added and buffered to p_H 10. The absorbance of the solution are measured at the wavelength 620 mμ after different periods of time. The results of these measurements are reproduced in Fig. 3. The time-absorbance curve shows that the absorbance increases at first rapidly with the increase of the period of standing and the rate increase of absorbance gradually decreases after about 30 minutes until a state of equilibrium is attained after about 60 minutes from the time of mixing. After this period of time the absorbance remains constant for not less than 3 hours, indicating full development of the colour.

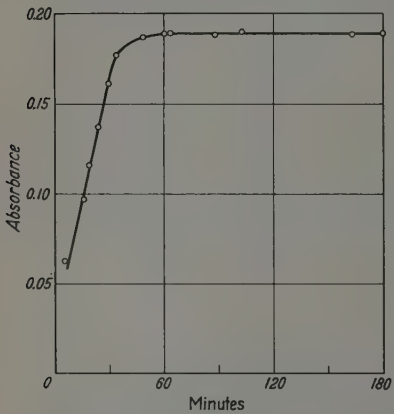


Fig. 3. Effect of time on absorbance of 400 μg Erio A + 1.6 μg Co in 25 ml in presence of Ni and EDTA

Effect of Temperature. The effect of temperature on the absorbance of Erio A and Erio-A-cobalt complex mixtures was investigated in a similar way as that applied in investigating the effect of time. The solutions were kept in a thermostat until thermal equilibrium was attained and the absorbance was quickly measured. The results shown in Table 1 indicate that the absorbance decreases gradually with the rise of temperature, when the temperature was above 30° C. At temperatures lower than 30° C, the absorbance was not affected by the variations in temperature between 20 and 30° C.

Table 1. *Effect of Temperature on the Absorbance of Erio A and Erio A-Cobalt Complex*

Erio A		Erio A + cobalt	
° C	Absorbance	° C	Absorbance
20.0	0.240	20.0	0.190
24.0	0.240	24.0	0.190
30.0	0.240	25.4	0.190
36.5	0.238	29.0	0.190
44.2	0.230	32.2	0.184
48.6	0.228	36.0	0.176
52.0	0.220	40.5	0.166
		45.0	0.160
		52.0	0.153

Effect of p_H. As Erio A is an acid-base indicator the absorbance of its solutions is seriously affected by the changes in p_H values; however reproducible results were obtained by working at p_H 10.

Effect of Erio A Concentration. The absorbances of solutions containing 5.84 μg of cobalt in 25 ml at p_H 10, containing 5 ml of 0.01 M EDTA and progressive amounts of Erio A were measured at the wavelength 620 mμ. The absorbances were then plotted vs. Erio A

added. The curve reproduced in Fig. 4 shows a gradual rise in the values of absorbances until the red colour is completely developed. Further increase of the amount of Erio A caused a sudden increase of absorbance, indicating the presence of excess dye than the required amount to develop the red colour of the cobalt-Erio A complex. The maximum development of the red colour took place when 345 μg of Erio A were present, which is equivalent to about 7 mol of Erio A per 1 mol of cobalt salt initially present. Therefore, it is necessary to add at least 7 mol of the dye per 1 mol of cobalt.

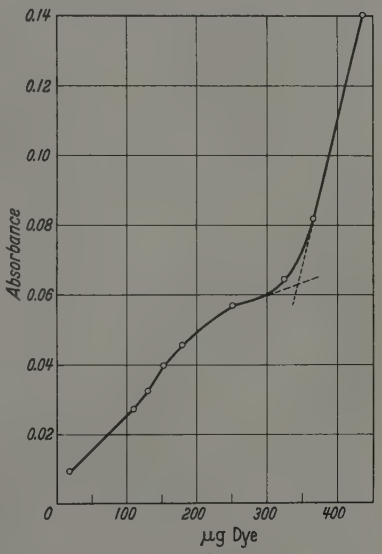


Fig. 4. Absorbance of solution containing 5.84 μg cobalt and progressive amounts of Erio A in 25 ml. The solution was buffered to p_H 10 and absorbance measured at 620 mμ

Effect of Other Cations. To study the effect of other cations that form a red colour with Erio A at p_H 10, a large excess of EDTA was added to mask them by the formation of the more stable metal-EDTA complexes. The ions studied were magnesium, calcium, strontium, barium, zinc, cadmium, lead, manganese and nickel. For this purpose 1 ml of the Erio A solution (400 μg) was transferred into a 25 ml volumetric flask; 1 ml of the buffer and a known volume of a standard cobalt solution were mixed with varying amounts of the foreign metal salt and at least 5 ml of 0.01 M EDTA were added. The solution mixture was diluted to a total volume of 25 ml with redistilled water and shaken well. The absorbance was measured after a period of 2 hours at a wavelength of 620 mμ at the room temperature. A turbidity was observed in solutions containing lead and therefore a few mg of tartaric acid were added to prevent the formation of lead hydroxide. In the case of manganese, ascorbic acid was added to prevent the formation of hydrated manganic oxide.

Representative results of a large number of measurements are compiled in Table 2 (p. 14). These results reveal that the presence of Ni, Zn, Pb and Ca does not interfere, while Cd, Cu, Ba, Sr, Mn and Mg interfere to various extents.

Calibration Curve. A calibration curve for the determination of cobalt was prepared in the following manner:

Various volumes of the cobalt nitrate solution (0.2 to 4.0 μg Co) were delivered from an ultramicro-burette into 25 ml flasks. To each flask 1 ml of the Erio A solution (400 μg dye), 0.5 ml of the buffer, and 5 ml of 0.01 M EDTA solution

Table 2. *Effect of Foreign Cations on the Determination of Cobalt*

μg per 25 ml				μg per 25 ml			
Foreign ion added μg	Cobalt present	Cobalt found	Cobalt error	Foreign ion added μg	Cobalt present	Cobalt found	Cobalt error
Ni				Cu			
30	1.75	1.74	− 0.01	127	0.88	0.99	+ 0.11
60	1.75	1.74	− 0.01	190	0.88	1.08	+ 0.20
120	1.75	1.73	− 0.02	317	0.88	1.08	+ 0.20
360	1.75	1.79	+ 0.04	445	1.75	2.64	+ 0.89
540	2.55	2.52	− 0.03	508	1.75	2.94	+ 1.19
540	3.18	3.20	+ 0.02	572	1.75	3.04	+ 1.29
Zn				Ba			
130	0.88	0.88	0.00	137	0.88	0.74	− 0.14
195	0.88	0.89	+ 0.01	412	0.88	0.70	− 0.18
325	0.88	0.90	+ 0.02	549	0.88	0.74	− 0.14
455	1.75	1.77	+ 0.02	687	1.75	1.99	+ 0.24
520	1.75	1.74	− 0.01	824	1.75	1.67	− 0.08
520	2.55	2.55	0.00	1099	1.75	1.92	+ 0.17
Pb				Sr			
415	0.88	0.86	− 0.02	88	1.75	1.61	− 0.14
829	0.88	0.86	− 0.02	175	1.75	1.61	− 0.14
1244	1.77	1.78	+ 0.01	263	1.75	1.83	+ 0.08
1632	1.75	1.80	+ 0.05	438	3.50	3.64	+ 0.14
1244	3.02	3.00	− 0.02	613	3.50	3.64	+ 0.14
2488	2.50	2.45	− 0.05	701	3.50	3.64	+ 0.14
Ca				Mn			
40	0.88	0.88	0.00	110	0.88	0.76	− 0.12
120	0.88	0.88	0.00	165	0.88	0.76	− 0.12
220	1.75	1.70	− 0.05	220	0.88	0.86	− 0.02
240	1.75	1.80	+ 0.05	275	0.88	0.76	− 0.12
280	1.75	1.75	0.00	440	1.75	1.80	+ 0.05
860	2.50	2.50	0.00	494	1.75	1.80	+ 0.05
Cd				Mg			
224	0.88	0.96	+ 0.08	24	1.60	1.60	0.00
448	0.88	0.96	+ 0.08	48	1.60	1.50	− 0.10
562	0.88	0.94	+ 0.06	72	1.60	1.42	− 0.18
624	1.75	1.76	+ 0.01	240	1.60	1.40	− 0.20
786	1.75	1.87	+ 0.12	240	3.20	3.02	− 0.18
1035	1.75	1.86	+ 0.11	240	3.75	3.60	− 0.15

were added. The solution mixtures were diluted to 25 ml with redistilled water, shaken well and the absorbance of each solution was measured at a wavelength of 620 mμ after 2 hours standing using distilled water as the reference.

The calibration curve reproduced in Fig. 5 was obtained by plotting the decrease of absorbances caused by the presence of cobalt vs. the amount of cobalt initially added. The curve is a straight line intersecting the zero point.

This curve was used in all determinations of cobalt in this work.

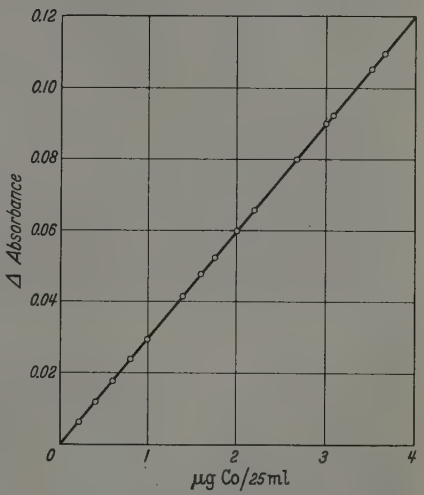


Fig. 5. Calibration curve for cobalt determination

Procedure

Transfer exactly 1 ml of the Erio A solution, containing 400 μg of the dye, into a 25 ml volumetric flask. Add quickly and exactly 0.1 ml of the sample solution containing cobalt and nickel, 0.5 ml of the buffer (add 1 ml of 0.01 M solution of tartaric acid if lead is present), 5 ml of 0.01 M EDTA solution and complete the volume to the mark with redistilled water. Shake well and measure the absorbance of the solution at the wavelength of 620 mμ after 2 hours standing, using water as the reference liquid. Determine the cobalt concentration from the calibration curve previously prepared.

Results and Remarks

The results given in Table 3 show the accuracy of the above procedure for the determination of cobalt in pure cobalt salt solutions and in the presence of nickel. The results obtained from a large number of deter-

Table 3. *Determination of Unknown Quantities of Cobalt in the Presence of Nickel and in the Absence of Nickel*

Cobalt present μg	Nickel added μg	Δ Absorbance	Cobalt found μg	Error μg
0.23	5.87	0.004	0.23	0.00
0.93	23.50	0.026	0.87	— 0.06
0.71	11.70	0.021	0.71	0.00
0.47	23.50	0.014	0.47	0.00
2·10	70.40	0.065	2.16	+ 0.06
2.92	93.90	0.090	2.99	+ 0.07
2.34	46.95	0.069	2.30	— 0.04
1.05	29.34	0.031	1.05	0.00
1.40	0.00	0.040	1.40	0.00
1.71	0.00	0.050	1.73	+ 0.02
0.82	0.00	0.023	0.83	+ 0.01
2.43	0.00	0.073	2.45	+ 0.02

minations of cobalt in the presence of about 100 folds of nickel was of satisfactory accuracy and precision. The experimental error of these determinations was $\pm$ 0.061 μg, and the percentage error was $\pm$ 2.8%.

This method may be utilised after certain modifications for the determination of cobalt in soil and biological materials.

Summary

Eriochrome black A has been found to be a suitable reagent for the spectrophotometric determination of microgram quantities of cobalt in pure cobalt solutions and in the presence of nickel and some other cations by measuring the decrease in the absorbance of Eriochrome black A at p_H 10, caused by the presence of cobalt.

Many foreign cations especially nickel were completely masked by EDTA. Amounts as low as about 0.9 to 3 μg were determined with fair accuracy.

References

[1] Abd El Raheem, A. A., and A. M. Amin: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 327 (1958). — [2] Atak, F. W.: J. Soc. chem. Ind. **34**, 641 (1915); cf. Z. analyt. Chem. **60**, 36 (1921). — [3] Clark, L. J.: Analyt. Chemistry **30**, 1153 (1958). — [4] Delepine, M.: Bull. Soc. chim. France **3—4**, 652 (1908); cf. Chem. Abstr. **2**, 2768 (1908). — [5] Feigl, F., and R. Stern: Z. analyt. Chem. **60**, 31 (1921). — [6] Flaschka, H.: Michrochem. verein. Mikrochim. Acta **39**, 38 (1952); cf. Z. analyt. Chem. **137**, 453 (1952/53). — [7] Ilinsky, M.: Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 2581 (1884). — [8] von Knorre, G.: Z. angew. Chem. **6**, 264 (1893); cf. Z. analyt. Chem. **36**, 700 (1897). — [9] Rodden, C. Y.: Analytical Chemistry of the Manhattan Project, McGraw-Hill Book Co. Inc. New York (1950), pp. 428. — [10] Schwarzenbach, G., and W. Biedermann: Helv. chim. Acta **31**, 678 (1948). — [11] Yoe, J. H., and C. J. Barton: Ind. Engng. Chem., anal. Edit. **12**, 405 (1940).

Dr. A. A. Abd El Raheem, Public Health Laboratories, 19, Sharia El Sheikh Reyhan, Magles El Omma Post, Cairo (Egypt)

Aus dem Analytischen Laboratorium der Fa. Byk-Gulden Lomberg, Chemische Fabrik G. m. b. H. Konstanz/Bodensee

Säure-Base-Titrationen in Acetanhydrid

Von

R. Reiss

(Eingegangen am 10. Dezember 1958)

Jede Säure-Base-Titration setzt voraus, daß das Gleichgewicht der ihr zugrunde liegenden, nach dem allgemeinen Brönstedtschen Reaktionsschema

$$\underset{\text{Säure 1}}{A_1} + \underset{\text{Base 2}}{B_2} \rightleftharpoons \underset{\text{Base 1}}{B_1} + \underset{\text{Säure 2}}{A_2}$$

verlaufenden Säure-Base-Reaktion möglichst weit nach rechts verschoben ist, d.h. die Reaktion muß im stöchiometrischen Punkt vollständig oder nahezu vollständig abgelaufen sein. Da das Lösungsmittel in vielen Fällen selbst als Säure bzw. Base in die obige Reaktion eingreift, ist die Lage des Gleichgewichtes außer von den Reaktanten selbst auch von dem verwendeten Lösungsmittel abhängig. Voraussetzung für eine Titration ist außerdem die Ausschaltung störender Ionen oder Verbindungen sowie eine geeignete Endpunktserkennung. Durch die Einführung von Titrationen in nichtwäßrigen Systemen wird eine große Zahl von in Wasser schwachen Säuren bzw. Basen der direkten titrimetrischen Bestimmung zugänglich. In den letzten Jahren sind auf diesem Gebiet zahlreiche Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt worden, für Säure-Base-Titrationen geeignete nichtwäßrige Lösungsmittel, Titratorbasen bzw. -säuren und Indicatoren zu ermitteln (zusammenfassende Darstellung siehe bei RIDDICK[19]).

Zur Titration von Basen und Salzen, deren Bestimmung Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist und auf die sich die nachfolgenden Ausführungen ausschließlich beziehen, wurden u.a. folgende Lösungsmittel bzw. Lösungsmittelkombinationen vorgeschlagen: Ameisensäure[24], Essigsäure[12], Propionsäure[14], Benzol[26], Phenol[1], Chlorbenzol[15,26], n-Heptan[26], Acetonitril[9], Eisessig-1,4-Dioxan[17], Eisessig-Chloroform[18], Eisessig-Tetrachlorkohlenstoff[4] und Propylenglykol-Chloroform[5]. Als Maßlösungen können Perchlorsäure in Eisessig[12], Perchlorsäure in 1,4-Dioxan[9,18], Perchlorsäure in Glykol-Propanol-Mischung[1], Perjodsäure in Eisessig[16], Diphenylphosphat in verschiedenen Lösungsmitteln[6] sowie p-Toluolsulfonsäure in Ameisensäure[24] benutzt werden. Zur Endpunktserkennung geeignet sind u.a. Kristallviolett, Eosin, BZL-Blau (Ciba 22062)[7], Neutralrot[7], Nilblausulfat[7], α-Naphtholbenzein[25], Kresolrot[25] und Metanilgelb[25].

In der Praxis wird heute zur Titration schwacher Basen in erster Linie wasserfreie Essigsäure als Lösungsmittel und Perchlorsäure in wasserfreier Essigsäure (Acetacidiumperchlorat) als Maßlösung verwendet. Die Endpunktserkennung erfolgt meistens mit Kristallviolett bzw. potentiometrisch oder konduktometrisch. Unter diesen Bedingungen sind in großer Zahl Basen und deren Salze der Bestimmung zugänglich, nicht jedoch halogenwasserstoffsaure Salze. Diese können nach PIFER u. WOLLISH[17] nach Zusatz von Mercuriacetat titriert werden. Hierbei wird das Halogenion gegen das Acetation ausgetauscht. Da das Acetation in Eisessig die stärkste Anionbase ist, kann auf scharfen Endpunkt titriert werden. Die gebildeten Mercurihalogenide stören die Bestimmung nicht, da sie in Eisessig kaum ionisiert sind.

Im Hinblick auf die pharmazeutische Analyse wurde über Titrationen von Basen in nichtwäßrigen Systemen verschiedentlich berichtet[19]. Das Verfahren wurde u.a. in folgende Pharmakopöen aufgenommen:

Tabelle 1. *Titration von Basen und Salzen in Acetanhydrid mit Acetacidiumperchlorat*

Verbindung	Einwaage mg	gefundene Menge mg	gefundene Menge %	Δ %
A. In Acetanhydrid lösliche Verbindungen				
Chininhydrochlorid	102,0	101,2	99,17	−0,83
Mol.-Gew. 396,7	202,4	202,1	99,86	−0,14
Äqu.-Gew. 198,3	304,7	304,4	99,92	−0,08
	406,5	408,3	100,45	+0,45
Narcotinhydrochlorid	102,4	101,0	98,62	−1,38
Mol.-Gew. 467,9	204,2	202,9	99,36	−0,64
Äqu.-Gew. 467,9	304,1	301,1	99,01	−0,99
	406,7	403,0	99,01	−0,91
Xylocainhydrochlorid	100,2	99,7	99,47	−0,53
Mol.-Gew. 270 8	196,4	196,0	99,80	−0,20
Äqu.-Gew. 270,8	292,3	292,6	100,10	+0,10
	393,7	392,8	99,78	−0,22
Cetylpyridiniumchlorid	107,4	105,6	98,34	−1,66
Mol.-Gew. 358,0	204,2	202,7	99,28	−0,72
Äqu.-Gew. 358,0	301,9	300,5	99,55	−0,45
	407,0	404,0	99,27	−0,73
Antipyrin	84,6	85,2	100,71	+0,71
Mol.-Gew. 188,2	182,3	182,7	100,22	+0,22
Äqu.-Gew. 188,2	281,4	282,3	100,32	+0,32
	462,2	463,4	100,26	+0,26
Nicotinsäureamid	104,2	103,0	98,84	−1,16
Mol.-Gew. 122,1	161,9	161,4	99,68	−0,32
Äqu.-Gew. 122,1	229,8	229,3	99,84	−0,16
	307,6	307,0	99,81	−0,19
B. Während der Titration schnell lösliche Verbindungen				
Hyoscyaminhydrobromid	108,0	107,0	99,06	−0,94
Mol.-Gew. 370,1	203,1	203,4	100,13	+0,13
Äqu.-Gew. 370,1	306,8	304,9	99,36	−0,64
	401,6	400,1	99,63	−0,37
Scopolaminhydrobromid	101,0	99,7	98,75	−1,25
Mol.-Gew. 438,0	203,6	203,8	100,10	+0,10
Äqu.-Gew. 438,0	307,5	307,9	100,12	+0,12
	407,7	407,6	99,98	−0,02
Atropinmethylnitrat	105,5	105,1	99,66	− 0,34
Mol.-Gew. 366,2	202,5	203,0	100,28	+ 0,28
Äqu.-Gew. 366,2	305,7	307,4	100,56	+ 0,56
	412,7	412,6	99,97	− 0,03
Nicotinsäure	100,1	99,0	98,86	− 1,14
Mol.-Gew. 123,1	168,0	167,7	99,82	− 0,18
Äqu.-Gew. 123,1	232,7	232,4	99,87	− 0,13
	302,5	301,0	99,51	− 0,49

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Verbindung	Einwaage mg	gefundene Menge mg	gefundene Menge %	Δ %
Cholinchlorid	115,7	113,9	98,43	— 1,57
Mol.-Gew. 139,6	202,3	200,6	99,13	— 0,87
Äqu.-Gew. 139,6	307,6	305,0	99,16	— 0,84
	400,1	398,2	99,52	— 0,48
Theophyllin	101,4	101,4	100,00	—
Mol.-Gew. 180,2	209,6	210,9	100,65	+ 0,65
Äqu.-Gew. 180,2	305,1	305,2	100,04	+ 0,04
	407,1	407,3	100,06	+ 0,06
Oxyäthyltheophyllin	98,4	98,4	100,00	—
Mol-Gew.- 225,2	206,6	207,1	100,24	+ 0,24
Äqu.-Gew. 225,2	297,2	297,3	100,03	+ 0,03
	399,6	403,1	100,87	+ 0,87
C. Während der Titration sehr langsam lösliche Verbindungen				
Aneurinhydrochlorid	103,0	97,8	94,95	— 5,05
(4,22% Wasser)	206,2	198,8	96,41	— 3,59
Mol.-Gew. 337,3	303,0	291,4	96,16	— 3,84
Äqu.-Gew. 168,6	404,1	388,1	96,05	— 3,95
Ephedrinhydrochlorid	104,5	104,4	99,93	— 0,07
Mol.-Gew. 201,6	204,1	204,1	100,30	+ 0,30
Äqu.-Gew. 201,6	309,4	311,2	100,58	+ 0,58
	408,1	407,3	99,79	— 0,21
Yohimbinhydrochlorid	106,6	105,3	98,75	— 1,25
Mol.-Gew. 390,9	205,4	205,1	99,86	— 0,14
Äqu.-Gew. 390,9	300,5	298,0	99,16	— 0,84
	403,8	402,5	99,67	— 0,33
Papaverinhydrochlorid	104,6	104,1	99,54	— 0,46
Mol.-Gew. 375,6	204,0	203,8	99,89	— 0,89
Äqu.-Gew. 375,6	308,4	305,7	99,11	— 0,11
	403,0	403,1	100,02	+ 0,02
Scopolaminmethylbromid	105,3	106,5	101,10	+ 1,10
Mol.-Gew. 398,3	201,2	201,1	99,95	— 0,05
Äqu.-Gew. 398,3	305,3	302,5	99,07	— 0,93
	404,0	403,0	99,75	— 0,25
Coffein	100,7	101,5	100,79	+ 0,79
Mol.-Gew. 194,2	196,2	198,8	101,32	+ 0,32
Äqu.-Gew. 194,2	297,5	297,7	100,06	+ 0,06
	390,7	394,4	100,94	+ 0,94
Theobromin	101,9	101,1	99,21	— 0,79
Mol.-Gew. 180,2	189,8	192,2	101,26	+ 1,26
Äqu.-Gew. 180,2	302,4	311,7	103,72	+ 3,72
	4,006	396,4	98,95	— 1,05

USP XV., BP 58, Pharm. Danica 48 Add. 54 und Pharm. Hung. V Add 1. Kürzlich veröffentlichten Rink, Lux u. Franken[20] Titrationsergebnisse im Hinblick auf das DAB 7, wobei in wasserfreier Essigsäure mit Perchlorsäure in Eisessig als Maßlösung gegen Fettblau B (Ciba) titriert wurde.

Ausgehend von der Titration pharmazeutisch wichtiger Verbindungen wurde in eigenen Untersuchungen, über die nachfolgend kurz berichtet werden soll, festgestellt, daß die Verwendung von Acetanhydrid als Lösungsmittel gegenüber wasserfreier Essigsäure zum Teil erhebliche Vorteile bietet. Es lassen sich eine ganze Reihe von Basen, deren Basizität in Eisessig zu gering ist, um mit Perchlorsäure quantitativ zu reagieren, in Acetanhydrid ohne weiteres titrieren. Außerdem können die meisten halogenwasserstoffsauren Salze organischer und anorganischer Basen direkt titriert werden, ohne daß sie vorher durch Zugabe von Mercuriacetat in die entsprechenden Acetate überführt werden müssen.

Experimenteller Teil

Reagentien

Kristallviolett chem. rein, 0,1%ige Lösung in Acetanhydrid. *0,1 n Perchlorsäure in wasserfreier Essigsäure:* 8,5 ml 70%ige Perchlorsäure werden in einem 1000 ml-Meßkolben mit 200 ml 99—100%igem Eisessig verdünnt. Unter Kühlen werden langsam 20 ml Acetanhydrid hinzugefügt. Die auf Zimmertemperatur gebrachte Lösung wird mit 99—100%igem Eisessig zu 1000 ml verdünnt. Die Lösung wird, mit wasserfreiem Natriumcarbonat als Urtitersubstanz in Acetanhydrid gelöst, gegen Kristallviolett als Indicator eingestellt.

Acetanhydrid, p.a. bzw. Erg. Bd. 6. *Ameisensäure* 98—100%, p.a.

Alle verwendeten Basen bzw. Salze waren p.a.-Qualität oder entsprachen den Anforderungen des DAB 6.

Methode

Eine bestimmte Menge der zu titrierenden Substanz wird genau eingewogen, mit 50 ml Acetanhydrid versetzt und nach Zusatz von 5 – 6 Tropfen der Kristallviolettlösung mit 0,1 n Perchlorsäurelösung bis zum Umschlag von Blau bzw. Grünblau nach Gelb titriert.

Um die zum Teil schlechte Löslichkeit des Titranden in Acetanhydrid zu verbessern, wurde dieser in weiteren Versuchen in 5 ml Ameisensäure gelöst und nach Zusatz von 50 ml Acetanhydrid wie vorstehend beschrieben titriert. Bei der Titration in Gegenwart von Ameisensäure erwies es sich als notwendig, eine Leertitration zu berücksichtigen. Der Blindwert betrug 0,1—0,2 ml 0,1 n Perchlorsäure.

Ergebnisse

Zunächst wurde in Acetanhydrid ohne Zusatz von Ameisensäure titriert. Tab. 1 zeigt, daß eine Reihe von Basen bzw. Salzen in Acetanhydrid löslich ist und ohne jede Schwierigkeit titriert werden kann (A). In einigen Fällen ist die Löslichkeit schlecht, jedoch gehen die Verbindungen während der Titration schnell und vollständig in Lösung (B). In allen diesen Fällen liegen die erhaltenen Ergebnisse innerhalb der für maßanalytische Verfahren üblichen Fehlergrenze. Die 3. Gruppe (C) umfaßt

Basen und Salze, die in Acetanhydrid wenig löslich sind und die sich während der Titration nur sehr langsam auflösen. Wenngleich für die Praxis aus diesem Grunde eine Bestinmung in der vorstehenden Art kaum zu empfehlen ist — die Titrationen dauern zum Teil mehrere Stunden — so beweisen die Ergebnisse doch, daß diese Titrationen prinzipiell möglich sind. Die Schärfe des Umschlages ist in allen Fällen nicht vermindert und die Ergebnisse liegen innerhalb der üblichen Fehlergrenze.

Im Falle der Titration von Theobromin fällt das entstehende Theobrominperchlorat während der Titration aus.

Zum Nachweis, daß es sich hierbei tatsächlich um Theobrominperchlorat handelt, wurde der entstandene Niederschlag nach Beendigung der Titration auf einem Glasfiltertiegel gesammelt, mit Aceton gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Substanz zeigte einen Schmelzpunkt von 276 °C. Ein aliquoter Teil der Verbindung wurde mit Wasser auf 50 °C erwärmt und die abgekühlte Lösung mit 0,1 n Natronlauge gegen Methylorange titriert. Aus dem Verbrauch an Natronlauge errechnet sich ein Perchlorsäuregehalt von 35,72%. Der Perchlorsäuregehalt von Theobrominperchlorat beträgt bei Zugrundelegung eines Molverhältnisses von 1:1 35,79%. Diese Ergebnisse stimmen mit den Angaben von Bredereck u. Mitarb.[3] betreffend die Eigenschaften von Theobrominperchlorat überein. Der bei der Titration auftretende Niederschlag besteht somit aus reinem Theobrominperchlorat (1:1).

Die Ergebnisse in Tab. 1 zeigen also, daß bei Verwendung von Acetanhydrid als Lösungsmittel nicht nur verschiedene in Eisessig nicht mehr titrierbar Basen, sondern auch halogenwasserstoffsaure Salze organischer Basen mit großer Genauigkeit mit Acetacidiumperchlorat titriert werden können.

Erfolglos verliefen die Titrationen von Pantocainhydrochlorid, Pyramidon, Phenacetin, Veratrinsulfat, Atropinsulfat und Strychninnitrat. In allen Fällen war der Titrationsendpunkt schleppend. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß Pyramidon in wasserfreier Essigsäure als einsäurige Base titriert werden kann. In Acetanhydrid reagiert Pyramidon dagegen als zweisäurige Base, jedoch mit ziehendem Umschlag, so daß eine Bestimmung in dieser Weise nicht möglich ist.

Die bei der Titration störende schlechte Löslichkeit einiger Basen und Salze ist dadurch zu verbessern, daß diese zunächst in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst werden. Ameisensäure ist für die hier in Frage kommenden Verbindungen ein ausgezeichnetes Lösungsmittel und meist reichen schon weniger als 5 ml aus, um die vorgelegte Menge des Titranden schnell und vollständig zu lösen. Es hat sich als vorteilhaft erwiesen, die Einwaage in 5 ml Ameisensäure zu lösen, mit 50 ml Acetanhydrid zu versetzen und dann zu titrieren. Unter diesen Umständen fallen die Verbindungen im allgemeinen nachträglich nicht wieder aus, so daß vollständig klare Lösungen erhalten werden. In den wenigen Fällen, bei denen nach Zugabe von Acetanhydrid eine Wiederausfällung beobachtet

worden ist, ging diese während der Titration schnell und quantitativ wieder in Lösung. Der Titrationsendpunkt war gegenüber der Verwendung von Acetanhydrid allein etwas weniger scharf, jedoch noch ausreichend gut. Es wurde stets bis auf Reingelb titriert. Es hat sich nicht als notwendig erwiesen, vollständig wasserfreie Ameisensäure zu verwenden. Die geringe Menge Wasser wird unter leichter Wärmetönung von Acetanhydrid gebunden und die entstehende Essigsäure stört in diesem Konzentrationsbereich die Bestimmung ebensowenig wie die Ameisensäure. Anstelle von Ameisensäure können natürlich auch andere geeignete Lösungsmittel verwendet werden. In einigen Fällen (Xanthinderivate) hat sich u.a. Chloroform gut bewährt.

Tabelle 2. *Titration von Basen und Salzen in Acetanhydrid mit Acetacidiumperchlorat nach vorheriger Lösung in Ameisensäure*

Verbindung	Einwaage mg	gefundene Menge mg	gefundene Menge %	Δ %
Aneurinhydrochlorid (4,22% Wasser)				
Mol.-Gew. 337,3	204,0	194,1	95,13	— 4,87
Äqu.-Gew. 168,6	403,2	375,7	93,17	— 6,83
Ephedrinhydrochlorid				
Mol.-Gew. 201,6	200,8	200,6	99,90	— 0,10
Äqu.-Gew. 201,6	402,6	403,2	100,15	+ 0,15
Yohimbinhydrochlorid				
Mol.-Gew. 390,9	69,0	68,8	99,30	— 0,70
Äqu.-Gew. 390,9	141,4	139,1	98,43	— 1,57
Papaverinhydrochlorid				
Mol.-Gew. 375,6	204,4	205,0	100,30	+ 0,30
Äqu.-Gew. 375,6	402,6	405,0	100,60	+ 0,60
Scopolaminmethylbromid				
Mol.-Gew. 398,3	205,6	208,1	101,25	+ 1,25
Äqu.-Gew. 398,3	402,3	402,3	100,00	—
Coffein				
Mol.-Gew. 194,2	203,6	203,9	100,15	+ 0,15
Äqu.-Gew. 194,2	405,9	404,9	99,76	— 0,24
Theobromin				
Mol.-Gew. 180,2	201,2	201,9	100,35	+ 0,35
Äqu.-Gew. 180,2	402,0	402,9	100,25	+ 0,25

Tab. 2 enthält die in Tab. 1 erfaßten, in Acetanhydrid schlecht löslichen Verbindungen. Die Ergebnisse liegen auch hier innerhalb der üblichen Fehlergrenze.

Auf Grund der vorstehenden Befunde ist anzunehmen, daß auch Metallhalogenide in der obigen Weise titrierbar sind. Über die hierbei erhaltenen Titrationsergebnisse unterrichtet Tab. 3.

Die Endpunktserkennung war auch bei den hier erfaßten Metallhalogeniden in allen Fällen gut. Die Ergebnisse lagen innerhalb der üblichen Fehlergrenze. Auf Grund der guten Löslichkeit von Kaliumjodid in Acetanhydrid wurde es einmal direkt in Acetanhydrid ohne Zusatz von

Tabelle 3. *Titration einiger Metallhalogenide in Acetanhydrid mit Acetacidiumperchlorat nach vorheriger Lösung in Ameisensäure*

Verbindung	Einwaage mg	gefundene Menge mg	gefundene Menge %	J %
NaCl				
Mol.-Gew. 58,448	50,7	50,8	100,2	+ 0,20
Äqu.-Gew. 58,448	103,0	103,1	100,1	+ 0,10
KCl				
Mol.-Gew. 74,557	51,8	51,6	99,61	− 0,39
Äqu.-Gew. 74,557	102,2	103,4	101,17	+ 1,17
$CaCl_2$ (22,70% H_2O)				
Mol.-Gew. 110,99	51,6	39,9	77,32	− 22,68
Äqu.-Gew. 55,495	105,8	80,3	75,90	− 24,10
$SrCl_2 \cdot 6\,H_2O$				
Mol.-Gew. 266,64	53,9	53,4	99,07	− 0,93
Äqu.-Gew. 133,32	100,1	101,2	101,09	+ 1,09
$BaCl_2 \cdot 2\,H_2O$				
Mol.-Gew. 244,31	53,2	53,8	101,12	+ 1,12
Äqu.-Gew. 122,155	103,4	104,2	100,77	+ 0,77
NH_4Cl				
Mol.-Gew. 53,496	52,3	53,1	101,53	+ 1,53
Äqu.-Gew. 53,496	101,2	102,4	101,18	+ 1,18
NaBr				
Mol.-Gew. 102,907	53,1	53,8	101,31	+ 1,31
Äqu.-Gew. 102,907	102,5	103,4	100,87	+ 0,87
KBr				
Mol.-Gew. 119,016	52,9	52,8	99,81	− 0,19
Äqu.-Gew. 119,016	100,6	101,4	100,79	+ 0,79
KJ (in Ameisensäure + Acetanhydrid)				
Mol.-Gew. 166,01	53,0	52,7	99,43	− 0,57
Äqu.-Gew. 166,01	101,9	102,8	100,88	+ 0,88
KJ (in Acetanhydrid)				
Mol.-Gew. 166,01	62,4	63,2	101,28	+ 1,28
Äqu.-Gew. 166,01	113,7	114,2	100,44	+ 0,44

Ameisensäure bestimmt, zum anderen nach vorheriger Lösung in 5 ml Ameisensäure. In beiden Fällen trat eine geringe Gelbfärbung auf, die jedoch ohne Einfluß auf die Titrationsergebnisse sowie die Endpunktserkennung war.

Außer den in Tab. 3 aufgeführten Verbindungen wurden u.a. Alkali-, Erdkali- und Ammoniumcarbonate, -hydrogencarbonate, -rhodanide,

-cyanide, -phosphate, -sulfate sowie die Alkali-, Erdkali- und Ammoniumsalze organischer Säuren (untersucht an Formiaten, Acetaten, Propionaten und Oxalaten) titriert, sofern sie in Ameisensäure-Acetanhydrid bzw. Acetanhydrid allein löslich sind. Eine Umsetzung der Ameisensäure mit den Salzen vor der Titration, wie z. B. bei Carbonaten, Hydrogencarbonaten und Cyaniden, ist ohne Einfluß auf das Ergebnis. Die Umsetzung führt zur Bildung der entsprechenden Formiate, die gut titrierbar sind.

Die Sulfate reagieren unter den beschriebenen Bedingungen mit Acetacidiumperchlorat als einsäurige Basen. Dementsprechend lassen sich Hydrogensulfate nicht titrieren. Der Indicatorumschlag ist bei Sulfaten etwas ziehend.

Nitrate und Nitrite können in obiger Weise nicht titriert werden. Mit Ameisensäure entweichen bei der Lösung Stickoxyde, die den Indicator verändern, wodurch eine Endpunktserkennung nicht mehr möglich ist. Auch bei direkter Lösung in Acetanhydrid ist die Endpunktserkennung gestört.

Diskussion

Über die Verwendung von Acetanhydrid als Zusatz bei Säure-Base-Titrationen ist vereinzelt berichtet worden. So haben Fritz u. Fulda[10], sowie Sensi u. Gallo[23] unabhängig voneinander gefunden, daß ein Zusatz von Acetanhydrid zu Eisessig oder Nitromethan bei der Titration von Basen den Indicatorumschlag verbessert. Die genannten Autoren führen diese Tatsache auf die Entfernung der letzten Wasserreste in den Lösungsmitteln zurück. Später haben Salvesen u. Mitarb.[21], Flaschka[8] sowie Bergamini u. Mattei[2] ebenfalls unter Zusatz von Acetanhydrid titriert. Gremillion[11] stellt erstmalig fest, daß einige in Eisessig nicht mehr titrierbare Basen in Acetanhydrid noch bestimmbar sind. Dies gilt z. B. für Harnstoff, Pyridin, Glykokoll sowie Diphenylamin (pK_B-Werte in Wasser < 15), die in Acetanhydrid mit Perchlorsäure in Eisessig mit Erfolg potentiometrisch zu titrieren sind.

Wie die vorstehenden Untersuchungen zeigen, ist die Titration in Acetanhydrid nicht auf die von Gremillion bestimmten Basen beschränkt. Daß Acetanhydrid hierbei als Reaktant in die Säure-Base-Reaktion eingreift, geht schon daraus hervor, daß eine ganze Reihe von in wasserfreier Essigsäure nicht mehr titrierbarer Basen und Salze in Acetanhydrid gut bestimmt werden können. In diese Gruppe gehören z. B. die titrierten Xanthinderivate sowie vor allem halogenwasserstoffsaure Salze.

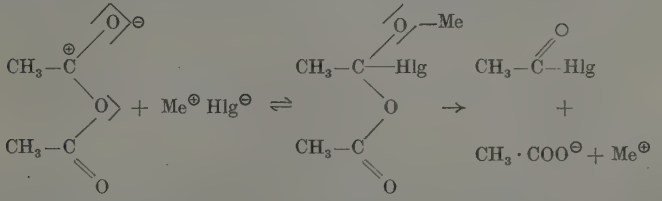
Nach experimentellen Befunden von Schmidt, Blohm u. Jander[22] scheint Acetanhydrid gemäß

$$(CH_3CO)_2O \rightleftharpoons CH_3CO^{\oplus} + CH_3COO^{\ominus}$$

zu dissoziieren, denn es gelingt, z. B. bei der Umsetzung von Acetanhydrid mit Metallhalogeniden Acetylhalogenid und Metallacetat nachzuweisen:

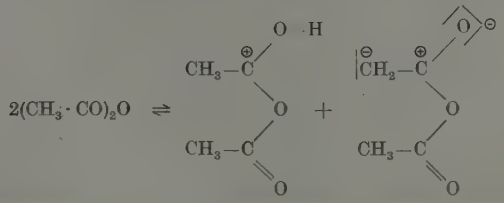
$$CH_3CO^{\oplus} + CH_3COO^{\ominus} + Me^{\oplus}Hlg^{\ominus} \rightleftharpoons CH_3 \cdot CO \cdot Hlg + Me^{\oplus} + CH_3COO^{\ominus}.$$

Die Entstehung von Acetylhalogenid und Metallacetat bei dieser Reaktion kann möglicherweise jedoch ebenso wie die Hydrolyse von Acetanhydrid mit Wasser bzw. die Umsetzung mit Salzsäure, die zu Acetylchlorid und Essigsäure führt, auch ohne Annahme einer Eigendissoziation von Acetanhydrid in obigem Sinne formuliert werden. In allen diesen Fällen läßt sich die Spaltung von Acetanhydrid als Folge einer Anlagerung des Reaktanten an die mesomere Form der CO-Gruppe deuten.



Auch die in der genannten Arbeit beschriebenen Umsetzungen von Acetanhydrid mit Carbonaten, Sulfiten, Nitriten, Cyaniden, Aziden und Formiaten, die zu CO_2, SO_2, Stickoxyden, dimerem Acetylcyanid, Stickstoff und Methylisocyanat sowie Kohlenmonoxyd und den jeweiligen Metallacetaten führen, können ebenfalls in der gleichen Weise formuliert werden. Hiernach würde also der eigentlichen Spaltung in Acetyl und Acetat eine Anlagerung des Elektrolyten an die mesomere Grenzform der Carbonylgruppe vorausgehen.

Wie erwähnt, sprechen jedoch die experimentellen Befunde der vorliegenden Arbeit sowie die bekannte schwache Eigenleitfähigkeit von Acetanhydrid für dessen Eigendissoziation. Die nachfolgend formulierte Autoprotolyse dürfte den bekannten Tatsachen gerecht werden.



Daß Essigsäureanhydrid als Protonendonator wirken kann, ist u.a. aus den Untersuchungen über die Perkinsche Synthese bekannt, deren erster Schritt in einer Übertragung des Protons der Methylgruppe von Acetanhydrid auf eine geeignete Neutral- oder Anionbase besteht (Katalysatorwirkung von Natriumacetat bzw. Aminen).

$$\geqslant N + (CH_3CO)_2O \rightleftharpoons \geqslant NH^{\oplus} + CH_3 \cdot COO \cdot OC \cdot CH_2^{\ominus}$$

Hierdurch geht Acetanhydrid in die Carbeniatform über, die dann weiterreagiert. Daß tatsächlich keine Enolisierung eintritt, wie sie noch von

Kalnin[13] angenommen worden ist, dürfte nach den neueren Anschauungen über den Reaktionsmechanismus der Perkinschen Synthese außer Zweifel stehen.

Unter der Annahme dieses Reaktionsverlaufes ist die Reaktion einer Neutralbase mit Acetacidiumperchlorat in Acetanhydrid nach

$$B + CH_3 \cdot COO \cdot OC \cdot CH_3 \rightleftharpoons BH^{\oplus} + CH_3 \cdot COO \cdot OC \cdot CH_2^{\ominus}$$
$$CH_3 \cdot COO \cdot OC \cdot CH_2^{\ominus} + CH_3COOH_2^{\oplus} \rightleftharpoons CH_3 \cdot COO \cdot OC \cdot CH_3 + CH_3COOH$$

oder direkt

$$B + CH_3COOH_2^{\oplus} + ClO_4^{\ominus} \rightleftharpoons BH^{\oplus} + ClO_4^{\ominus} + CH_3COOH$$

zu formulieren. Für die Titration eines Salzes, z.B. NaJ, gilt dann:

$$Na^{\oplus}J^{\ominus} + CH_3 \cdot COO \cdot OC \cdot CH_3 \rightleftharpoons Na^{\oplus} + CH_3 \cdot COO \cdot OC \cdot CH_2^{\ominus} + HJ$$
$$CH_3 \cdot COO \cdot OC \cdot CH_2^{\ominus} + CH_3COOH_2^{\oplus} \rightleftharpoons CH_3 \cdot COO \cdot OC \cdot CH_3 + CH_3COOH$$

oder direkt:

$$Na^{\oplus}J^{\ominus} + CH_3COOH_2^{\oplus} + ClO_4^{\ominus} \rightleftharpoons Na^{\oplus} + ClO_4^{\ominus} + HJ + CH_3COOH.$$

Ob die Protonenübertragung vom Acetacidiumion auf die Neutral- oder Anionbase direkt erfolgt oder ob eine Solvolyse vorhergeht, wonach das Proton auf das gebildete Carbeniation übertragen wird, ist von den Reaktanten und den dadurch bedingten Gleichgewichtslagen in den obigen Reaktionsgleichungen abhängig. Zumindest für die Fälle, bei denen die Neutral- bzw. Anionbasen in Eisessig nicht mehr titrierbar sind, muß jedoch eine Mitbeteiligung des Acetanhydrid angenommen werden.

Zweifellos sind mit den vorstehenden Gleichungen die Möglichkeiten der Säure-Base-Reaktion der im experimentellen Teil beschriebenen Untersuchungen nicht erschöpft. Tatsächlich gelangen durch die Titratorlösung während der Titration steigende Mengen wasserfreier Essigsäure in die Lösung, wodurch sich die Möglichkeit ergibt, daß die Essigsäure in den oben formulierten Reaktionen eingreifen und eine Veränderung der Gleichgewichtslagen herbeiführen kann. Offensichtlich reagiert die Essigsäure auch in diesem Sinne, denn, wie die Versuche zeigen, ist der Indicatorumschlag in einigen Fällen nur dann ausreichend scharf, wenn für einen genügend großen Acetanhydridüberschuß gesorgt ist. Was hier für die Essigsäure gesagt ist, gilt in gleicher Weise für die zur Lösung der Salze verwendete Ameisensäure.

Zusammenfassung

An Hand von Beispielen wird gezeigt, daß eine Reihe von Neutral- und Anionbasen in Acetanhydrid gelöst mit Acetacidiumperchlorat gegen Kristallviolett als Indicator gut titriert werden kann. Ein Teil der

Verbindungen ist nur in Acetanhydrid, nicht aber in Eisessig titrierbar. Hierzu gehören u.a. Xanthinderivate, halogenwasserstoffsaure Salze organischer Basen sowie Alkali-, Erdalkali- und Ammoniumhalogenide. Sulfate reagieren unter diesen Bedingungen als einsäurige Basen. Hydrogensulfate können nicht titriert werden. In Fällen, in denen die zu titrierende Verbindung in Acetanhydrid nicht löslich ist, wird zunächst in Ameisensäure gelöst und nach Zugabe eines großen Acetanhydridüberschusses titriert. Die den Titrationen zugrunde liegenden Säure-Base-Reaktionen werden diskutiert.

Für die Unterstützung bei der Durchführung der Versuche danke ich meinem bewährten Mitarbeiter Herrn Manfred Hahn.

Literatur

[1] Basu, S.: J. Polymer Sci. **5**, 735 (1950). — [2] Bergamini, C., u. G. Mattei: Sperimentale, Sez. chim. biol. **6**, 13 (1955). — [3] Bredereck, H., I. Hennig u. O. Müller: Chem. Ber. **86**, 850 (1953). — [4] Butler, A. Q., and J. C. Ramsey jr.: J. Amer. pharmac. Assoc., sci. Edit. **42**, 338 (1953); vgl. diese Z. **142**, 57 (1954). — [5] Das, M. N., and S. R. Palit: J. Indian. chem. Soc. **31**, 34 (1954). — [6] Davis, M. M., and H. B. Hetzer: J. Res. nat. Bur. Standards **54**, 309 (1955). — [7] Ekeblad, P.: Svensk. farmac. Tidskr. **1952**, 191. — [8] Flaschka, H.: Chemist-Analyst **44**, 60 (1955); vgl. diese Z. **151**, 289 (1956). — [9] Fritz, J. S.: Analyt. Chemistry **25**, 407 (1953); vgl. diese Z. **146**, 49 (1955). — [10] Fritz, J. S., and M. O. Fulda: Analyt. Chemistry **25**, 1837 (1953); vgl. diese Z. **147**, 36 (1955). — [11] Gremillion, A. F.: Analyt. Chemistry **27**, 133 (1955); vgl. diese Z. **148**, 140 (1955/56). — [12] Jander, G., u. G. Maass: Fortschr. der chem. Forsch. Berlin, Göttingen, Heidelberg: Springer 1953. — [13] Kalnin, P.: Helv. chim. Acta **11**, 977 (1928). — [14] Kashima, T., u. K. Kanō: J. pharm. Soc. Japan **76**, 931 (1956); vgl. diese Z. **157**, 71 (1957). — [15] Keen, R. T., and J. S. Fritz: Analyt. Chemistry **24**, 564 (1952); vgl. diese Z. **138**, 59 (1953). — [16] Mizukami, S., and E. Hirai: J. pharmac. Soc. Japan **77**, 165 (1957). — [17] Pifer, C. W., and E. G. Wollish: Analyt. Chemistry **24**, 300 (1952); vgl. diese Z. **138**, 55 (1953). — [18] Pifer, C. W., E. G. Wollish and M. Schmall: Analyt. Chemistry **26**, 215 (1954); vgl. diese Z. **147**, 35 (1955). — [19] Riddick, J. A.: Analyt. Chemistry **24**, 41 (1952); **26**, 77 (1954); **28**, 679 (1956); **30**, 793 (1958). — [20] Rink, M., R. Lux u. E. Franken: Dtsch. Apotheker-Ztg. **98**, 660 (1958); vgl. diese Z. **166**, 389 (1959). — [21] Salvesen, B., S. Kristoffersen u. A. Absö: Medd. norsk. Farmac. Selsk. **18**, 88 (1956). — [22] Schmidt, H., C. Blohm u. G. Jander: Angew. Chem. **59**, 233 (1947). — [23] Sensi, P., u. G. G. Gallo: Ann. Chimica **43**, 453 (1953); vgl. diese Z. **146**, 35 (1955). — [24] Škodin, A. M., N. A. Izmajlov u. N. P. Dzjuba: Ž. obšč. Chim. **20**, 1999 (1950). — [25] Tomíček, O.: Sborník celostátní pracovní konf. anal. chemiků **1**, 246 (1952). — [26] Voglesong, D. C.: Univ. Microfilms, Ann. Arbor, Mich., Publ. Nr. 19605.

Dr. R. Reiss, Analyt. Laboratorium der Fa. Byk-Gulden Lomberg, Chem. Fabrik G.m.b.H., Konstanz/Bodensee

Aus dem Institut für anorganische und analytische Chemie
der L. Eötvös Universität, Budapest

Kann die säurehaltige Vorlage in der Kjeldahl-Destillation durch eine mit ausgekochtem Wasser beschickte ersetzt werden?

Von
E. Schulek, K. Burger und M. Fehér

(Eingegangen am 17. Dezember 1958)

In einer früheren Arbeit[4] über die wirklichen und vermeintlichen Fehler der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl haben wir bereits darauf hingewiesen, daß die Alkaliabgabe der Glasapparatur während des Destillationsvorganges besonders beim Mikroarbeiten nicht als Ursache der etwaigen Unstimmigkeiten verantwortlich gemacht werden kann. Es scheint vielmehr notwendiger zu sein, den enorm großen Alkaliüberschuß bei der Alkalisierung des stark schwefelsauren Zerstörungsgutes zu vermeiden, um dem mechanischen Mitübergehen alkalischer Tröpfchen während der Destillation vorzubeugen. Dies kann durch Abrauchen des größten Teiles der zur Zerstörung verwendeten Schwefelsäure erreicht werden, da das milde Alkalischmachen*der Lösung dann unter Verwendung eines geeigneten Indicators leicht durchführbar ist. In einer späteren Abhandlung[2] haben wir ein Ultramikroverfahren zur Stickstoffbestimmung in organischen Substanzen in Vorschlag gebracht, bei dem das überdestillierte Ammoniak anstatt in Säure in reinem Wasser aufgefangen zum direkten Titrieren gelangt.

Wir haben nun nochmals überprüft, ob nicht etwa kleine Mengen von Ammoniak beim Abrauchen des Überschusses an Schwefelsäure mittels eines Luftstromes bzw. inerten Gasstromes verloren gehen. Die Versuche bestätigen, daß das Abtreiben des Schwefelsäureüberschusses beinahe bis zum letzten Tropfen, sicherlich bis zu einem Rest von 0,5—1 ml ohne Gefahr eines Ammoniakverlustes durchführbar ist. Bezüglich des Vorgehens sei auf das schon beschriebene Verfahren[4] verwiesen.

Anläßlich einer konkreten Aufgabe haben wir die partielle NH_3-Tension wäßriger Ammoniaklösungen verschiedener Konzentration bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen, über welche im Rahmen unserer „Dampfraumanalyse mehrkomponentiger Systeme[3]" an anderer Stelle ausführlich berichtet wird, sind unserem

* Das Ammoniak kann nach eigenen Versuchen schon aus einer Lösung mit dem p_H-Wert 7,5 abdestilliert werden!

Zwecke entsprechend abgekürzt in Tab. 1 zusammengestellt. Es muß betont werden, daß die NH_3-Tensionswerte aus den auf chemischem Wege bestimmten NH_3-Konzentrationen des mit seiner Lösung im Gleichgewicht befindlichen Dampfraumes berechnet worden sind. Die NH_3-Gehalte

Tabelle 1. *Partielle NH_3-Tension wäßriger NH_3-Lösungen*

Temperatur °C	NH_3-Konzentration der Lösung m	NH_3-Tension Torr*	NH_3-Gehalt des Dampfraumes µg/ml
15	0,001	0,009	0,009
	0,010	0,09	0,085
	0,100	0,90	0,85
20	0,001	0,01	0,01
	0,010	0,11	0,10
	0,100	1,07	1,0
30	0,001	0,015	0,014
	0,010	0,15	0,14
	0,100	1,5	1,4

* Die Werte sind mit den aus den Literaturangaben[1] berechneten Werten in guter Übereinstimmung.

Tabelle 2. *Berechnete Maximalfehler der NH_3-Titration bei einem etwa 50 ml betragenden Endvolumen des Titriergutes, ausgeführt in einem 100 ml-Stehkolben*

Temperatur °C	NH_3-Gehalt des 50 ml betragenden Titriergutes mg	Maximaler NH_3-Gehalt des 50 ml betragenden Dampfraumes (berechnet) µg	NH_3-Gehalt des Dampfraumes in Prozenten des NH_3-Gehaltes des Titriergutes (Berechneter Maximalfehler)
15	0,85 (a)	0,45	0,05
	8,52 (b)	4,25	0,05
	85,16 (c)	42,5	0,05
20	0,85 (a)	0,50	0,06
	8,52 (b)	5,05	0,06
	85,16 (c)	50,5	0,06
30	0,85 (a)	0,70	0,08
	8,52 (b)	7,0	0,08
	85,16 (c)	70,0	0,08

(a) etwa 0,001 n Lösung. (b) etwa 0,01 n Lösung. (c) etwa 0,1 n Lösung.

des Dampfraumes der 0,001 bzw. 0,01 m Lösungen sind aus den Analysenergebnissen konzentrierter (0,1 m, 1,0 m usw.) Lösungen durch Extrapolation erhalten worden*. Aus den Daten der Tab. 1 lassen sich nun die

* Der Umstand, daß die auf chemischem Wege bestimmten Tensionswerte nicht notwendigerweise mit den aus direkten, also physikalischen Messungen erhaltenen Werten zusammenfallen (Bildung von Assoziaten usw.), spielt bei unseren Betrachtungen keine Rolle.

Tabelle 3. *Bestimmung von NH_3 nach der Destillationsmethode*

Nr. der Versuche	Einwaage NH_3 in Form einer NH_4Cl-Lösung mg	Verbraucht 0,1 n Säure ml		Verbraucht 0,02n Säure ml		Gefunden NH_3	Δ %
		einzeln	im Mittelwert	einzeln	im Mittelwert		
1	5,076 (3,01 ml)	2,97 2,98	2,98	—	—	5,075	0
2	5,076 (3,01 ml)	2,97 2,97 2,99	2,98	—	—	5,075	0
3	8,464 (5,02 ml)	4,97 4,99 4,99	4,98	—	—	8,482	+ 0,21
4	16,980 (10,07 ml)	9,94 9,94 9,92	9,93	—	—	16,913	— 0,39
5	16,980 (10,07 ml)	9,95 9,95 9,95	9,95	—	—	16,947	— 0,20
6	33,72 (20,00 ml)	19,80 19,81 19,86	19,82	—	—	33,76	+ 0,12
7	1,678 (5,02 ml)	—	—	4,94 4,92 4,94	4,93	1,679	+ 0,06
8	3,365 (10,07 ml)	—	—	9,90 9,88 9,90 9,90	9,90	3,372	+ 0,21
9	3,365 (10,07 ml)	—	—	9,89 9,90 9,89	9,89	3,369	+ 0,12

Anmerkungen. Die Lösung wurde durch direkte Einwaage eines Ammoniumchlorids von analytischer Reinheit hergestellt und durch eine Ammoniakbestimmung (Destillation aus alkalischer Lösung; Vorlage mit Säure beschickt) kontrolliert.

Die Destillation erfolgte aus einer in Gegenwart von Phenolphthalein als Indicator auf etwa p_H 8 mit Natronlauge eingestellten Lösung. Inhalt des Destillierkolbens betrug etwa 100 ml, Gesamtvolumen des Destilliergutes etwa 50 ml. Als Vorlage dienten bei den Versuchen Nr. 1 übliche 100 ml-Jenaer Stehkolben, bei den Versuchen Nr. 2 jedoch Stehkolben mit eingeengtem Hals, alle mit etwa 20 ml frisch ausgekochtem und schnell abgekühltem Wasser beschickt.

Bei den Versuchen Nr. 1 u. 2 und Nr. 5—9 wurde das Kühlrohr dem Boden des Vorlagekolbens sanft angedrückt, bei den Versuchen Nr. 3 ragte das Kühlrohr nur eben unter die Oberfläche des Vorlagewassers; bei Versuch Nr. 4 ragte das Kühlrohr nur in den Luftraum des Vorlagekolbens ohne die Flüssigkeit zu erreichen. Abdestilliert wurden etwa 30 ml Wasser, so daß der Luftraum nach Beendigung der Destillation etwa 50 ml betrug.

Bei dem Versuch Nr. 9 wurde das Ammoniumchlorid vor der Destillation mit 5 ml konz. Schwefelsäure bis zu einem Rest von etwa 1 ml abgeraucht.

maximalen methodischen Fehler der NH_3-Titrationen berechnen, wenn man berücksichtigt, daß in einem 100 ml-Rundkolben 50 ml etwa 0,001 m, 0,01 m und 0,1 m NH_3-Titriergut mit den 50 ml Dampfraum bei 15, 20 bzw. 30 °C im Gleichgewicht stehen. Die Titration der Lösung ist mit 0,01, 0,1 bzw. 1 n Salzsäure (oder Perchlorsäure) unter Verwendung des üblichen Indicators (Methylrot) durchgeführt worden. Wie aus den Daten der Tab. 2 ersichtlich ist, beträgt der Analysenfehler höchstens etwa 0,05—0,08%. Aber auch dieser Fehler läßt sich bei der Kjeldahl-Destillation leicht vermeiden, wenn man als Vorlage 100 ml-Stehkolben (mit am unteren Drittel eingeengtem Hals) verwendet, die mit etwa 20—30 ml frisch ausgekochtem und abgekühltem dest. Wasser beschickt sind. Das Kühlrohr des Destillierapparates[2,4] wird sanft zum Boden des vorgelegten Kolbens gedrückt. Will man sehr vorsichtig vorgehen, so kann man den Hals des Vorlagekolbens mit einem trockenen oder mit reinem Wasser angefeuchteten Wattepfropfen während des Destillierens verschließen, um den Austausch der im Vorlagekolben befindlichen Luft mit der Außenluft zu verhindern*. Diese Vorsichtsmaßregeln dürften aber, wie man aus unseren in Tab. 3 wiedergegebenen Titrationsergebnissen schließen kann, in den meisten Fällen überflüssig sein.

Die Angaben der Tab. 3 beweisen, daß die säure- (somit auch die borsäure[5]-)haltigen Vorlagen bei der Kjeldahl-Destillation ohne Bedenken durch Vorlagen ersetzt werden können, die mit ausgekochtem und abgekühltem Wasser beschickt sind. Somit kann das lästige Einstellen, überhaupt die Verwendung der alkalischen Maßflüssigkeit erspart werden, was sicherlich einen Vorteil für die Kjeldahl-Methode bedeutet. Als Destillierapparate werden die von uns in Vorschlag gebrachten Vorrichtungen[2,4] besonders empfohlen.

Literatur

[1] Perman, E. Ph.: J. chem. Soc. (London) **83**, 1168 (1903). — [2] Schulek, E., u. Gy. Fóti: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **3**, 665 (1949); vgl. diese Z. **132**, 295 (1951). — [3] Schulek, E., E. Pungor, J. Trompler u. I. Lányi-Konkoly-Thege: Dampfraumanalyse mehrkomponentiger Systeme VIII. NH_3-Tension wäßriger NH_3-Lösungen (im Druck). — [4] Schulek, E., u. G. Vastagh: diese Z. **92**, 352 (1933). — [5] Winkler, L. W.: Z. angew. Chem. **26**, 231 (1913); **27**, I, 631 (1914); vgl. diese Z. **53**, 51 (1914).

Prof. Dr. E. Schulek, Budapest VIII., Múzeum-körút 4/b (Ungarn)

* Nach Beendigen der Destillation wird der Wattebausch mit etwas reinem Wasser bedeckt und der Kolben mit Wasser etwas abgekühlt, wodurch das Wasser in den Kolben gesaugt und somit die Watte abgespült wird. Die Ausführung des Stickstoffbestimmungsverfahrens nach Kjeldahl wird im übrigen genau nach den früheren Angaben[2,4] durchgeführt.

Aus dem Institut für analytische Chemie der Chemisch-Technologischen Hochschule, Pardubice, ČSR

Charakterisierung der in der Fett- und Seifenindustrie verwendeten Carbonsäuren durch Oxydation mit Chromsäure

Von

MIROSLAV JUREČEK und PAVEL KOZÁK

Mit 1 Textabbildung

(Eingegangen am 3. Januar 1959)

Zur Charakterisierung der Fettsäuren, die in Rohstoffen und Produkten der Fett- und Seifenindustrie enthalten sind, dienen Werte, die mit Hilfe der analytischen Übereinkunftsmethoden gewonnen werden, die sog. Zahlen. Es sind dies besonders die Säure-, Verseifungs- und Esterzahl, Hehnersche Zahl, Reichert-Meiselsche Zahl, Polenske-Zahl, A-Zahl, B-Zahl, Jod-, Rhodan-, Dien-, Polybromid- und Hexabromidzahl.

Außer den höheren Fettsäuren werden zur Erzeugung von speziellen Seifen auch Harz- und Naphthensäuren benutzt. Als Rohstoff zur Herstellung von Harzseifen dient Kolophonium, dessen wesentlicher Bestandteil die Abietinsäure ist. Zum Nachweis der Harzsäuren neben den Fettsäuren dienen die Reaktionen nach STORCH-LIEBERMANN und HALPHEN-GRIMALDI[1,2]. Die erste dieser beiden Methoden ist wenig spezifisch, da einige Sterole und andere Substanzen dieselbe Reaktion geben können. Die Bestimmung der Harzsäuren neben den Fettsäuren wird darauf gegründet, daß sich die Fettsäuren viel schneller mit Methanol esterifizieren als die Harzsäuren[6,10]. Bei dieser Methode ist es notwendig, den Endwert durch den experimentell festgestellten Faktor zu korrigieren, der das Ergebnis um den Wert verkleinert, welcher der Menge von esterifizierten Harzsäuren entspricht.

Die aus den Erdölen isolierten Naphthensäuren[4] sind Gemische von monocyclischen Säuren der Bruttoformel $C_nH_{2n-2}O_2$ und bicyclischen Säuren der Bruttoformel $C_nH_{2n-4}O_2$. Der bicyclische Bau beginnt bei den Säuren C_{12} und überwiegt schon bei den Säuren C_{13}. Trotzdem die Naphthensäuren gesättigt sind, wird bei ihnen eine kleine Jodzahl festgestellt, was auf die Anwesenheit ungesättigter Beimengungen oder auf Nebenreaktionen hinweisen würde, die von Jodverbrauch begleitet werden. Bei einigen Naphthensäuren hat man ein doppeltes Molekulargewicht festgestellt. Die Säuren können demnach zweibasisch sein, wahrscheinlicher ist aber, daß es sich um einbasische Säuren mit assoziiertem Molekül handelt[4].

Die Struktur der Naphthensäuren ist bisher noch nicht vollkommen bekannt. J. V. Braun[7] hat festgestellt, daß die Mehrzahl der Naphthensäuren aus den rumänischen Erdölen die Bruttoformel $C_{10}H_{18}O_2$ besitzt. Das Molekül enthält 1—3 an den fünfgliedrigen Ring gebundene Methylgruppen und eine Seitenkette, die mit der Carboxylgruppe endet, wobei das Carboxyl an ein primäres Kohlenstoffatom gebunden ist. Bisher ist es noch nicht gelungen, die Lage der Methylgruppen festzustellen. Methoden zum spezifischen Nachweis von Naphthensäuren sind nicht bekannt.

Zweck dieser Arbeit war der Versuch, die Fett-, Naphthen- und Harzsäuren mit Hilfe der oxydativen Spaltung durch Chromsäure nach R. Kuhn u. H. Roth[5] zu charakterisieren und diese drei Säuretypen zu unterscheiden. Es war zu erwarten, daß die Naphthensäuren wegen der Anwesenheit einiger an den fünfgliedrigen Kohlenstoffring gebundener Methylgruppen eine größere Menge Essigsäure als die Fettsäuren von annähernd gleichem Molekulargewicht liefern würden. Dagegen war es nicht möglich vorherzusagen, ob sich die Harzsäuren (Kolophonium, Abietinsäure) in dieser Hinsicht von den Fettsäuren wesentlich unterscheiden würden. Die Abietinsäure enthält zwar 3 Methylgruppen im Molekül, die durch Oxydation Essigsäure liefern können, aber zwei von diesen sind an quaternärem Kohlenstoffatom gebunden, die dritte ist als Isopropylgruppe anwesend. Von den zwei ersten C-Methylgruppen ist bekannt, daß sie bei der Oxydation nach Kuhn u. Roth nur einen Bruchteil der theoretischen Essigsäuremenge geben. Die Gesamtausbeute der Essigsäure aus den drei Methylgruppen der Abietinsäure muß nicht höher sein als die Essigsäureausbeute aus der Endmethylgruppe der geraden Kette einer Fettsäure von annähernd gleichem Molekulargewicht. Im Destillat nach der Chromsäureoxydation der höheren Fettsäuren sind außer der Essigsäure auch die nächsten homologen Säuren zu erwarten.

Experimenteller Teil

Ausgangsmaterialien

Als Ausgangsmaterialien dienten raffinierte Fettsäuren (A), Fettsäuren aus Kokosnußöl (B), hydriertes Pflanzenfett (C), Kokosnuß- und Palmkernöl (D), 4 Handelsseifensorten auf Fettsäuregrundlage (E, F, G, H), Naphthensäuren (La Rosa, Venezuela) (I), Naphthensäurenmethylester, Kp bis 180° C bei 15 mm Hg (J), Naphthensäurenmethylester, Kp 180—250° C bei 17 mm Hg (K), Naphthensäurenmethylester, Kp über 250° C bei 16 mm Hg (L) und Kolophonium (M).

Testsubstanzen

Fett- und *Naphthensäuren* wurden aus den Ausgangsstoffen entweder durch Reinigung der freien Säuren, Zerlegen von Seifen oder durch Verseifung von Estern dargestellt.

Die Proben der freien Säuren wurden über Kaliseifen gereinigt, wobei unverseifbare Anteile durch Ätherextraktion beseitigt wurden. Die aus Seifen durch Zusatz von Salzsäure freigewordenen Säuren wurden mit Äther ausgeschüttelt und nach dem Abdestillieren des Äthers im Vakuum von 20 mm Hg bei 80° C getrocknet.

Die Fettproben und Methylesterproben der Naphthensäuren wurden durch alkoholische Kalilauge verseift und weiter verarbeitet, wie oben angeführt. Die Seifenproben wurden in verdünntem Alkohol, ggf. unter Zusatz von Kaliumhydroxyd zur Neutralisation vorhandener freier Säuren gelöst und die Seifenlösung nach Reinigung durch Petrolätherextraktion wie oben angeführt verarbeitet.

Tabelle. *Oxydationsversuche der Testsubstanzen*

Substanz	Neutralisationsäquivalent	Säurezahl (SZ)	Kuhn-Rothsche Zahl (K-RZ)		Zahl der Bestimmungen	Verhältnis K-RZ / SZ
			Grenzwerte	Durchschnittswert		
Palmitinsäure	257,0 (256,4)	218,3 (218,8)	132—138	134	12	0,61
Stearinsäure	280,5 (284,5)	200,0 (197,3)	61—110	92	25	0,46
Fettsäuren aus A	279,5	200,7	123—145	134	6	0,66
Fettsäuren aus B	208,4	269,6	186—195	189	5	0,70
Fettsäuren aus C	272,3	206,0	130—147	139	7	0,67
Fettsäuren aus D	214,7	261,5	178—191	183	6	0,70
Fettsäuren aus E	215,7	259,8	146—169	155	6	0,60
Fettsäuren aus F	247,8	226,4	136—146	141	5	0,62
Fettsäuren aus G	259,3	216,4	136—146	141	6	0,65
Fettsäuren aus H	257,1	218,2	134—141	137	7	0,63
Naphthensäuren aus I	290,9	193,5	237—255	242	6	1 25
Naphthensäuren aus J	258,3	217,2	219—245	234	10	1,08
Naphthensäuren aus K	318,0	176,2	227—235	231	7	1,31
Naphthensäuren aus L	662,1[a]	84,7[a]	212—218	217	9	2,56
	661,4[b]	84,8[b]				
Kolophonium M	322,7	173,9	145—150	148	9	0,85
Abietinsäure aus M	302,7 (302,5)	185,3 (185,5)	116—129	123	7	0,66

In Klammern sind theoretische Werte angeführt. a = Titration gegen Thymolphthalein als Indicator. b = Konduktometrische Titration.

Die *Abietinsäure* wurde aus Kolophonium dargestellt, indem man mehrfach aus Alkohol, anfangs mit Zusatz von aktiver Kohle kristallisierte. Es ergaben sich schließlich gut entwickelte Kristalle vom Schmelzpunkt 155—168° C.

Palmitin- und *Stearinsäure* waren reine Handelspräparate.

Alle Testsubstanzen wurden durch das Neutralisationsäquivalent bzw. die Säurezahl charakterisiert (Tabelle, Spalten 2 und 3).

Apparatur

Zur Destillation der flüchtigen Säuren mit Wasserdampf wurde die Apparatur nach W. Schöniger[9] benutzt. Der Wasserdampfentwickler ist an anderer Stelle[3] beschrieben.

Reagentien

Oxydationsgemisch nach Kuhn u. Roth. 168 g Chromtrioxyd p. a. wurden in 1000 ml redest. Wassers gelöst. Nach 24 Std wurde die Lösung durch eine Glasfritte filtriert und das Filtrat mit 250 ml konz. Schwefelsäure versetzt. Das Oxydationsgemisch wurde von flüchtigen sauren Verunreinigungen befreit, indem man es mit

250 ml redest. Wasser verdünnte, das gleiche Volumen Lösung abdestillierte und dies so oft wiederholte, bis ein minimaler konstanter Blindwert von 0,26 ml 0,05 n Natronlauge verblieb.

Weitere Reagentien. 0,05 n Natriumhydroxydlösung, carbonatfrei; *1%ige alkoholische Phenolphthaleinlösung; Reagentien für die Papierchromatographie der Fettsäuren* siehe[3].

Oxydation von Testsubstanzen, Destillation und Titration der flüchtigen Säuren

45—65 mg Substanz wurden mit 10 ml des Oxydationsgemisches im 50 ml-Kolben unter Rückfluß 90 min gekocht. 3 min vor Beendigung des Erhitzens wurde der Wasserzulauf in den Kühler abgesperrt, wobei im Kühler etwa abgesetzte feste Säuren schmolzen und in den Kolben hinabflossen. Zur Sammlung der letzten Reste der Säuren wurde der Kühler mit 20 ml heißem Wasser ausgespült. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch in den Destillationskolben des Apparates übergegossen, mit redest. Wasser auf 50 ml verdünnt und der Wasserdampfdestillation unterworfen. Die Dampfentwicklung wurde so eingestellt, daß in 3 min 10 ml Destillat übergingen. Im ganzen wurden bei jeder Bestimmung 150 ml Destillat übergetrieben. Die letzten 10 ml des Destillats wurden bei abgesperrtem Wasserzulauf zum Kühler gesammelt, wobei im Kühler etwa abgesetzte feste Säuren in die Vorlage herabflossen. Die letzten Säurereste wurden mit 25 ml heißem neutralem Alkohol ausgewaschen. Nachdem man das Destillat zur Beseitigung von Kohlendioxyd 15 sec gekocht hatte, wurde in der Hitze mit 0,05 n Natronlauge gegen Phenolphthalein als Indicator bis zur ersten, wenigstens 30 sec dauernden Rosafärbung titriert. Vom gefundenen Laugeverbrauch wurde der Blindwert abgezogen.

Identifizierung der flüchtigen Säuren im Destillat

Nach dem oben angeführten Verfahren wurden Palmitinsäure, Abietinsäure und Naphthensäuren (La Rosa, Venezuela) der oxydativen Spaltung mit Chromsäure-Schwefelsäure unterworfen. Flüchtige Säuren im Destillat wurden nach der Überführung in Äthylammoniumsalze papierchromatographisch getrennt und mittels Vergleichssubstanzen identifiziert[3].

Ergebnisse und Diskussion

Die Ergebnisse der Oxydationsversuche von Testsubstanzen sind in der Tabelle, Spalte 4—6 zusammengestellt. Sie sind in Milligramm KOH ausgedrückt, die zur Neutralisation der durch Oxydation aus 1 g Substanz gebildeten flüchtigen Säuren erforderlich sind. Für die so definierten Werte schlagen wir die Bezeichnung *Kuhn-Rothsche Zahlen* vor. Diese Zahlen kann man direkt mit den Säurezahlen vergleichen. Gerade das gegenseitige Verhältnis beider Zahlen ist für die drei geprüften Säuretypen charakteristisch.

Die Fettsäuren geben Kuhn-Rothsche Zahlen in den Grenzen 90—190 und Säurezahlen in den Grenzen 200—270. Die Kuhn-Rothschen Zahlen sind also insgesamt niedriger als die Säurezahlen und das Verhältnis beider Zahlen ist folglich kleiner als 1. Das stimmt mit der Erfahrung überein, daß höhere Fettsäuren durch Einwirkung von kochendem Chromsäure-Schwefelsäuregemisch nur schwer abgebaut werden[8]. Das Verhältnis beider Zahlen liegt bei allen untersuchten Fettsäureproben in dem engen

Intervall 0,60—0,70. Daraus folgt die Erkenntnis, daß hochmolekulare Fettsäuren bei der Chromsäureoxydation allgemein 60—70% theoretischer Ausbeute an Essigsäure geben. Eine Ausnahme bildet die reine Stearinsäure mit einem besonders niedrigen Durchschnittverhältnis der Kuhn-Rothschen Zahl und der Säurezahl (0,46). Die Einzelwerte der Kuhn-Rothschen Zahl zeigten hier viel größere Streuungen als bei den übrigen Fettsäuren. Für diese Feststellungen fehlt bisher eine brauchbare Erklärung.

Die Kuhn-Rothschen Zahlen der geprüften Naphthensäurenproben liegen etwa in den Grenzen 220—240 und sind insgesamt höher als die Säurezahlen, welche sich im breiten Intervall etwa 85—220 bewegen. Das Verhältnis beider Zahlen ist also in allen Fällen größer als 1. Durch einen besonders hohen Wert dieses Verhältnisses (2,56) zeichnen sich hochmolekulare Naphthensäuren aus, die aus oberhalb 250° C bei 16 mm Hg siedenden Methylestern isoliert worden sind. Daraus kann man schließen, daß hochmolekulare Naphthensäuren mehr Methylgruppen enthalten als Säuren mit kleinerem Molekulargewicht.

Die Abietinsäure mit 3 Methylgruppen gibt eine auffallend niedrige Kuhn-Rothsche Zahl (123). 1 Mol Abietinsäure liefert nur 0,667 Mole statt der theoretischen 3 Mole Essigsäure. Dieses Verhalten steht im Einklang mit der Bindungsart der Methylgruppen. Die Kuhn-Rothsche Zahl ist kleiner als die Säurezahl (185) und das Verhältnis beider Zahlen (0,63) ist gleich dem bei der Mehrzahl der Fettsäuren. Das Kolophonium hat eine niedrigere Säurezahl und eine höhere Kuhn-Rothsche Zahl als die Abietinsäure, was auf die Anwesenheit von Neutralstoffen hindeutet, die C-Methylgruppen enthalten. Das Verhältnis beider Zahlen ist kleiner als 1, aber höher als bei reiner Abietinsäure (0,85).

Bei der Destillation des Reaktionsgemisches nach der Chromsäureoxydation der Fettsäuren geht mit dem Wasserdampf ein kleiner Anteil wahrscheinlich unveränderter Säuren über, die sich im Kühler des Destillationsapparates absetzen. Dagegen geben die Naphthensäuren und die Harzsäuren nach der Oxydation ein klares Destillat.

Faßt man die angeführten Feststellungen zusammen, so ergibt sich, daß die Größe der Kuhn-Rothschen Zahl und besonders das Verhältnis zwischen der Kuhn-Rothschen Zahl und der Säurezahl für die Struktur der in der Fett- und Seifenindustrie verwendeten Säuren charakteristisch sind, ebenso wie z. B. die Säurezahl auf das durchschnittliche Molekulargewicht oder die Jodzahl auf den Untersättigungsgrad hinweisen.

Praktisch wichtig ist die Tatsache, daß man mit Hilfe des Verhältnisses der Kuhn-Rothschen Zahl und der Säurezahl die Naphthensäuren von den Fett- und Harzsäuren unterscheiden kann. Bei den Naphthensäuren ist dieses Verhältnis größer als 1, bei den übrigen zwei Typen von Säuren

kleiner als 1. Die Fettsäuren unterscheiden sich von den Naphthen- und Harzsäuren durch das Verhalten bei der Wasserdampfdestillation nach der vorherigen Chromsäureoxydation. Im ersten Falle destilliert ein kleiner Anteil unoxydierter wasserunlöslicher Säuren, so daß ein trübes Destillat übergeht, im zweiten Falle ist das Destillat klar und enthält nur flüchtige wasserlösliche Säuren.

Überraschend waren die Ergebnisse der Identifizierungsversuche flüchtiger Säuren im Destillat nach der Oxydation aller 3 Säuretypen (Abb. 1). Bei der Palmitinsäure als Vertreter der Fettsäuren wurde im Destillat nur Essigsäure gefunden. Außerdem erschien auf dem Chromatogramm in der Nähe des Startes ein kleiner Fleck einer unbekannten Säure. Daraus folgt, daß der etwa 60%ige Anteil der Palmitinsäure, welcher der Oxydation unterlag, praktisch bis zu Essigsäure abgebaut wird. Bei der oxydativen Spaltung der Naphthensäuren entstehen außer Essigsäure auch Propionsäure und wieder eine kleine Menge einer unbekannten, auf dem Chromatogramm in der Nähe des Startes lokalisierten Säure. Das würde auf die Anwesenheit der C-Äthylgruppen in den Naphthensäuren aus dem venezolanischen Erdöl hinweisen. Im Destillat nach der Oxydation der Abietinsäure wurde der Erwartung entsprechend nur Essigsäure gefunden.

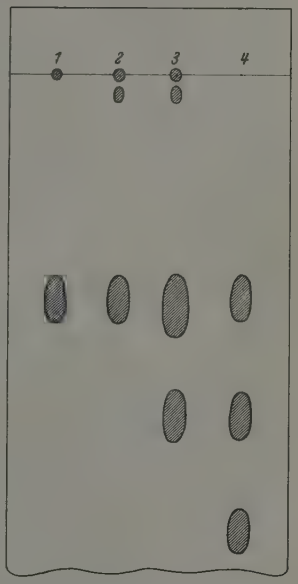


Abb. 1. Chromatographische Identifizierung der Äthylammoniumsalze flüchtiger Säuren nach der Chromsäureoxydation von 3 Säuretypen. *1* Abietinsäure, *2* Palmitinsäure, *3* Naphthensäuren (La Rosa), *4* Essigsäure, Propionsäure, Buttersäure als Vergleichssubstanzen

Zusammenfassung

Es wird eine Methode zur Charakterisierung der in der Fett- und Seifenindustrie verwendeten organischen Säuren ausgearbeitet. Das Verfahren beruht auf der oxydativen Spaltung der Substanz mit Chromsäure und Schwefelsäure unter den Bedingungen der C-Methylgruppenbestimmung und auf der alkalimetrischen Titration der gebildeten, mit Wasserdampf flüchtigen Säuren. Das Ergebnis der Bestimmung, ausgedrückt in Milligrammen KOH, die zur Neutralisation der aus 1 g Substanz gebildeten flüchtigen Säuren erforderlich sind, wird als Kuhn-Rothsche Zahl bezeichnet. Das Verhältnis der Kuhn-Rothschen Zahl und der Säurezahl ist für den Typus der Säure

charakteristisch, und es ist möglich, mittels dieses Verhältnisses die Naphthensäuren von den Fettsäuren und Harzsäuren zu unterscheiden.

Wir danken dem Akademiker R. Lukeš herzlich für anregende Diskussionen und für die Besorgung der Naphthensäureproben. Dem Betrieb der Severočeské tukové závody n.p., Ústí n. L., sind wir für die Übergabe der übrigen Rohstoffe und Fabrikate zu Dank verpflichtet.

Literatur

[1] Foerster, P.: Ann. Chim. analyt. Chim. appl. **14**, 14 (1909); vgl. diese Z. **52**, 579 (1913). — [2] Halphen, G.: J. Pharmac. Chim. (6) **16**, 478 (1902); vgl. diese Z. **45**, 254 (1906). — [3] Jureček, M., M. Souček, J. Churáček u. F. Renger: diese Z. **165**, 109 (1959). — [4] Kolář, O.: Chem. Průmysl **3**, (28), 221 (1953). — [5] Kuhn, R., u. H. Roth: Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1274 (1933); vgl. diese Z. **102**, 362 (1935). — [6] McNicoll, D.: J. Soc. chem. Ind. **40**, 124 (1921); vgl. diese Z. **79**, 227 (1930). — [7] Naphtali, M.: in Z. angew. Chem. **43**, 1051 (1930). — [8] Pregl, F., u. H. Roth: Quantitative organische Mikroanalyse. 6. Aufl., S. 251. Wien: Springer 1949. — [9] Schöniger, W., H. Lieb und M. G. El Din Ibrahim: Mikrochim. Acta (Wien) **1954**, 96; vgl. diese Z. **143**, 367 (1954). — [10] Wolff, H. u. E. Scholze: Chem. Umschau, Gebiete Fette, Öle, Wachse, Harze **31**, 87 (1924).

Prof. Dr. M. Jureček, Institut für analytische Chemie der chemisch-technologischen Hochschule, Pardubice, ČSR

Bericht über die Fortschritte der analytischen Chemie

I. Allgemeine analytische Methoden, Apparate und Reagentien

Flammenphotometrie. G. E. Schmauch und E. J. Serfass[1] berichten über Erfahrungen mit *Perchlorylfluorid und Wasserstoff als Brennergas in der Flammenphotometrie.* Die besten Flammenbedingungen lassen sich hiermit erzielen, wenn 4000—5000 ml ClO_3F/min und 11000—12000 ml H_2/min der Flamme zugeführt werden. Die Untergrundstrahlung dieser Flamme ist bemerkenswert gering. Bei einer Spaltbreite von 0,2 mm beträgt sie im sichtbaren Bereich weniger als 2% gegenüber 2—5% bei einer Acetylen-Sauerstoff-Flamme und einer Spaltbreite von nur 0,05 mm. Die Verff. vergleichen die Perchlorylfluorid-Wasserstoff-Flamme mit einer Acetylen-Sauerstoff- und einer Fluor-Wasserstoff-Flamme an Hand der Spektren für Magnesium und Calcium in Wasser, Dimethylformamid oder Dimethylsulfoxyd. Die Perchlorylfluorid-Wasserstoff-Flamme gibt scharfe Atomlinien der Elemente und schmale Chlorid- und Fluoridbanden, nicht aber die breiten Magnesiumoxydbanden zwischen 360 und 400 mμ wie die Acetylen-Sauerstoff-Flamme. Die Fluor-Wasserstoff-Flamme dagegen regt die Fluoridbanden stärker zur Emission an. Die verschiedenen Lösungsmittel ändern nicht den Charakter des Spektrums. Die organischen Lösungsmittel erhöhen nur die Intensität der Linien und Banden. Die Temperatur der Perchlorylfluorid-Wasserstoff-Flamme wird nicht angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1160—1161 (1958). Lehigh Univ., Bethlehem, Pa. (USA). F. Rosendahl

Säulenchromatographie. *Bei der Analyse organischer Säuren mittels Verteilungschromatographie an Silicagel* mit verd. Schwefelsäure als stationärer und Gemischen aus Chloroform mit verschiedenen Alkoholen als mobiler Phase studiert R. P. Harpur[1]

den Zusammenhang zwischen der Zusammensetzung des Lösungsmittels und der Wanderungsgeschwindigkeit organischer Säuren in der Säule. Dazu werden 2 g Silicagel (100 mesh) mit 1,3 ml 0,06n Schwefelsäure verrührt und so lange mit 5 ml-Anteilen $CHCl_3$ verdünnt, bis die Masse in die Säule (1 cm^2 Querschnitt) eingegossen werden kann. Die Höhe der Füllung ist 4 cm, das Laufmittelvolumen in der Säule 1,6 ml. Die Säule wird vor dem Gebrauch mit dem gewünschten Lösungsmittel zur Gleichgewichtseinstellung beschickt. Als Lösungsmittel finden ausschließlich Chloroform-n-Amylalkohol-Gemische bis 60 Vol-% Amylalkohol Verwendung. Bis 11% Alkohol in $CHCl_3$ werden die Gemische mit 10 Vol-% Wasser geschüttelt und durch Filterpapier filtriert. Bei höheren Alkoholgehalten wird eine bestimmte Menge Wasser, die sich aus der empirischen Formel: % Wasser (vom Endvolumen) = 0,01 (% Alkohol)[1,36] ergibt, in dem Alkohol gelöst und mit $CHCl_3$ entsprechend verdünnt. Die Natriumsalze der organischen Säuren (jeweils 4 bis 20 Mikroäquivalente) insgesamt werden mit 0,05 ml 0,3n Schwefelsäure verrührt und solange mit 0,001 ml-Anteilen 5n Schwefelsäure versetzt, bis Phenolrot nach Rosa umschlägt. Dann wird mit 0,3n Schwefelsäure auf 0,15 ml gebracht, diese Lösung mit 0,2 g Silicagel vermischt und auf die Säule gegeben. Für eine Durchlaufsgeschwindigkeit von 1 ml/min ist ein Druck von 0,21—0,35 at erforderlich. Das Eluat wird in 1 ml- bzw. 2 ml-Anteilen gesammelt und jeweils wie früher beschrieben[2] titriert. — Im angegebenen Bereich von 4—20 μVal sind bei konstanter Lösungsmittelzusammensetzung die Elutionskurven symmetrisch und die Verteilungsisothermen linear, d. h. die Verteilungskoeffizienten sind unabhängig von der Konzentration der zu verteilenden Substanz. Lediglich Oxalsäure zeigt eine breite Schwanzzone. Der Verf. findet, daß der Logarithmus des Peak-Volumens (d. i. das Elutionsvolumen bis zur Maximalkonzentration der jeweiligen Substanz) und damit des Verteilungskoeffizienten proportional dem Logarithmus der Alkoholkonzentration ist. Möglicherweise stellt dieser Befund eine allgemeingültige Gesetzmäßigkeit dar. Ferner ergibt sich, daß die Breite der Elutionskurven und damit der Zonen in einer linearen Beziehung zum Peak-Volumen steht. Beide Größen lassen sich vorausberechnen. Mittels der einfachen graphischen Methode von B. Drake[3] kann ein geeignetes Lösungsmittelprogramm zur Trennung jedes Säurengemisches aufgestellt werden (Darst. im Original). Die experimentellen Ergebnisse stimmen mit den erwarteten gut überein. Untersuchungen mit 1 g bzw. 4 g Silicagel anstelle von 2 g zeigen, daß die Wanderungsgeschwindigkeit der Säuren konstant ist. Stufenweise Elution ist der logarithmischen Gradientelution[3,4] in diesem System vorzuziehen. Die Untersuchung umfaßt folgende Säuren (in der Reihenfolge der Eluierbarkeit): *Essig-, Brenztrauben-, Fumar-, Milch-, Bernstein-, α-Ketoglutar-, Äpfel-, Citronen- und Weinsäure.* Bernstein- und α-Ketoglutarsäure werden bei keiner Alkoholkonzentration vollständig getrennt. Glyoxyl- und Essigsäure verhalten sich sehr ähnlich, ebenso Malon- und α-Ketoglutarsäure. Oxal- und cis-Aconitsäure zeigen abweichendes Verhalten.

[1] Canad. J. Biochem. Physiol. **36**, 707—715 (1958). Inst. Parasitol. McGill Univ. Macdonald College P. O., Que. (Canada). — [2] Fairbairn. D., u. R. P. Harpur: Canad. J. Chem. **29**, 633 (1951); vgl. diese Z. **137**, 33 (1952/53); **139**, 120 (1953). — [3] Arkiv Kemi **8**, 1 (1955); vgl. diese Z. **151**, 280 (1956). — [4] Alm, R. S., R. J. P. Williams u. A. Tiselius: Acta chem. scand. **6**, 826 (1952); vgl. diese Z. **150**, 230 (1956). E. Bankmann

Bei der Flüssig-flüssig-chromatographie (Verdrängungsanalyse) einer Mischung von Hexan, Chloroform und Benzol auf Silicagel (Verdrängung mit Isopropanol) nimmt das Trennvermögen der Säule nach Untersuchungen von J. W. Blair und E. S. Amis[1] mit steigendem Wassergehalt des Silicagels (0—9,65% H_2O) rasch ab. Temperaturänderungen von 10° C auf 30° C ändern diesen Befund nicht. Auch das

Arbeiten in einem starken, koaxialen Magnetfeld (1500 gauss) bleibt ohne merklichen Einfluß auf die refraktometrisch gemessenen Zusammensetzungen der einzelnen Eluatfraktionen. Die absoluten Durchbruchszeiten variieren auch bei gleichbleibenden Arbeitsbedingungen sehr stark von Versuch zu Versuch, die relativen Zeiten hingegen sind genügend reproduzierbar.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 329—332 (1958). Univ. Fayetteville, Arkansas (USA). H. Hartkamp

Gaschromatographie. *Die Trennwirkung gasverteilungschromatographischer Kolonnen* ist wesentlich bestimmt durch die Anzahl theoretischer Böden, die ihrerseits bei gegebener Kolonnenlänge von der einem theoretischen Boden äquivalenten Säulenhöhe (HETP — „height equivalent per theoretical plate") abhängt. W. J. de Wet und V. Pretorius[1] haben die Größe von HETP in Abhängigkeit von verschiedenen Arbeitsparametern (Dichte und Strömungsgeschwindigkeit des Trägergases, Temperatur, Teilchengröße und Packungsdichte der stationären Phase, Verhältnis Trägersubstanz: flüssige Phase) am Beispiel der *Trennung von n-Pentan und n-Hexan* gemessen und zu der von J. J. van Deemter, F. J. Zuiderweg und A. Klinkenberg[2] angegebenen Theorie für die Größe von HETP in Beziehung gesetzt. Diese Theorie stellt HETP in vereinfachter Schreibweise mit $HETP = A + B/u + Cu$ als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit u des Trägergases, der Diffusionskoeffizienten der transportierten Substanz in der stationären und mobilen Phase, der Packungsdichte, der Teilchengröße der Trägersubstanz, der Dicke der flüssigen Phase und des Querschnitts- bzw. Volumenverhältnisses von stationärer und mobiler Phase dar. Die Strömungsgeschwindigkeit u ist wegen des Druckabfalls in der Kolonne nicht konstant, und nur bei einem Druckverhältnis von Eingangs- und Ausgangsdruck $P_i/P_0 \approx 1-1{,}4$ ändert sie sich annähernd linear. HETP durchläuft ein Minimum bei $u = \sqrt{B/C}$. Einen ähnlichen hyperbolischen Verlauf nimmt HETP mit steigender Temperatur, mit zunehmender Menge an flüssiger Phase und mit wachsender Korngröße des Flüssigkeitsträgers. Mit zunehmender Packungsdichte wird nach anfänglichem steilen Abfall ein konstanter Grenzwert erreicht. HETP steigt annähernd linear mit der Wurzel aus der Dichte des Trägergases. Wegen der experimentellen Einzelheiten, der mathematischen Behandlung und des tabellierten Zahlenmaterials sei auf das Original verwiesen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 325—329 (1958). Univ. Pretoria (Südafrika). — [2] Chem. Engng. Sci. **5**, 271 (1956). H. Hartkamp

Über die gaschromatographische Analyse von Gemischen aus Stickstoff, Distickstoffoxyd, Stickstoffmonoxyd, Kohlenmonoxyd und Kohlendioxyd berichten R. N. Smith, J. Swinehart und D. G. Lesnini[1]. Zur Trennung wird eine etwa 3 m lange (~ 0,6 cm Durchmesser) Kupferröhre halb mit Silicagel (28—200 mesh, Davison Chem. Co., Baltimore) gefüllt; darauf folgt eine ungefähr 20 cm breite Zone von Jodpentoxyd und eine ~1,3 cm breite Schicht von Silberpulver; auf diese Zonen wird wiederum Silicagel gegeben und damit die Trennsäule aufgefüllt. Die chromatographische Trennung wird bei 115°C und einem Heliumdurchfluß von 30 ml/min durchgeführt. In der ersten Silicagelzone wird Kohlendioxyd von Stickstoff, Stickstoffmonoxyd und Kohlenmonoxyd abgetrennt. Während Stickstoff von dem nun folgenden Jodpentoxyd nicht verändert wird, werden Kohlenmonoxyd bzw. Stickstoffmonoxyd oxydiert und das entstandene CO_2 in der letzten Silicagel-Zone von Stickstoff abgetrennt, während das gebildete NO_2 nicht aus der Säule austritt. NO muß also aus der Differenz bestimmt werden. Unter den geschilderten Bedingungen erscheint Stickstoff nach etwa 2,8 min, Kohlenmonoxyd (als CO_2) nach 6,7 min, Distickstoffoxyd nach 9,3 min und CO_2 nach 10,3 min. Distickstoffoxyd

läßt sich nicht eindeutig von Kohlendioxyd trennen. — Es sei darauf hingewiesen, daß von D. H. Szulczewski und T. Higuchi[2] die direkte, vollständige chromatographische Trennung dieser Gase an wasserfreiem Silicagel beschrieben worden ist.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1217—1218 (1958). Pomona Coll., Claremont, Calif. (USA). — [2] Analyt. Chemistry **29**, 1541 (1957); vgl. diese Z. **162**, 283 (1958).

E. Bayer

Papierchromatographie. *Den physikalischen, chemischen und strukturellen Eigenschaften von Filtrierpapieren*, soweit sie für die Anwendung in der *Papierchromatographie* und *Papierelektrophorese* von Bedeutung sind, ist eine Abhandlung von A. Grüne[1] gewidmet. Auf eine knappe Darstellung der papierchromatographischen Begriffe und der Methodik folgt eine Schilderung des chemischen Stoffbestandes in chromatographischen Papieren. Danach behandelt Verf. die von der Celluloseoberfläche im Chromatogramm ausgehenden Wirkungen (capillare Aufladung, Carboxylgehalt) und die Ausbildung verschiedenartiger stationärer Phasen durch chemische Vorbehandlung (Veresterung), Tränkung mit geeigneten Lösungsmitteln oder Puffern, Einlagerung oberflächenaktiver oder austauschender Partikel. Die Wirkung dieser Maßnahmen wird an Hand von Beispielen aus der Literatur dargestellt. Schließlich werden die neueren Entwicklungen hinsichtlich der Anwendung von *Papieren aus neuartigen Materialien (Glasfasern, PVC)* und von *Folien* angedeutet.

[1] Österr. Chemiker-Ztg. **59**, 61—70 (1958). C. Schl. & Sch., Dassel (Kreis Einbeck).

H. Hartkamp

Den papierchromatographischen Transport von Kationen in rein wäßrigen Laufmitteln deutet W. F. Pickering[1] im wesentlichen als Verdrängungsvorgang. Verf. gelangt zu dieser Vorstellung auf Grund von Experimenten, die mit salpetersauren (p_H 1 und p_H 4), neutralen (p_H 7) und natronalkalischen (p_H 10 und p_H 13) Laufmitteln angestellt wurden, denen man zur Einstellung der gleichen Ionenstärke (0,1) entsprechende Mengen Kaliumnitrat zusetzte. Die Versuche wurden auf Whatman-Papier Nr. 1 mit den Ionen Ag^+, Hg^+, Hg^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Fe^{3+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, UO_2^{2+} und Al^{3+} durchgeführt. Einigermaßen kompakte Flecken wurden nur bei p_H 1 und bei p_H 13 erhalten, wobei die R_f-Werte im ersten Falle groß (0,6—0,8), im zweiten Falle kleiner sind (Ausnahme: Hg^+, Al^{3+}). Bei mittleren p_H-Werten tritt häufig Schwanzbildung auf, besonders bei hohen Substanzkonzentrationen. Verf. führt die rasche Wanderung der Substanzen in saurer Lösung auf die Verdrängung der Kationen von der Papierfaser durch die stärker adsorbierten H^+-Ionen zurück. Im alkalischen Bereich läuft wegen der Adsorption der OH^--Ionen an der Faser eine alkalifreie Flüssigkeitsfront vor der „Alkalifront" her, in welche die Ionen zunächst transportiert werden, wobei die Wanderung durch die Adsorption am Papier gehemmt wird. Die Ionen werden alsbald von der schneller laufenden Alkalifront überholt und dann als Hydroxyde niedergeschlagen. Dieser Deutung entspricht auch die Lage der an verschiedenen sauren und alkalischen, wäßrigen Laufmitteln gemessenen „Säurefront" bzw. „Alkalifront" im Chromatogramm. Verf. stellt auf Grund dieser Versuche die nachstehende Verdrängungsreihe (gilt für die Nitrate) auf: Ni, Co, Cd < Cu < Ag, U, Hg, Pb < Al < Bi < Fe.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 274—278 (1958). N.S.W. Univ. of Techn., Newcastle Coll., Tighes Hill (Australien).

H. Hartkamp

Chromatographie auf mit Ionenaustauscher imprägniertem Papier. In Fortsetzung früherer Arbeiten[1] beschreibt M. Lederer[2] chromatographische *Trennungen von Kationmischungen* auf Papier, das mit Dowex-50 imprägniert ist. Zur aufsteigenden Entwicklung dient Salzsäure verschiedener Normalität. Die Chromatogramme

sind 24 cm lang, die Proben werden 4 cm vom unteren Ende aufgegeben. Zur Auswahl der günstigsten Säurekonzentration wird die Beziehung $\varkappa \cdot p_H = R_M + \text{const.}$ $[R_M = \log (1/R_f - 1)]$ herangezogen, in der $\varkappa$ die Wertigkeit des Kations bedeutet[1]. Die R_f-p_H-Beziehung wird für Fe^{III}-, Al-, Th-, Zr- und Ti-Ionen untersucht. Infolge eines Gleichgewichtes zwischen $FeCl^{2+}$ und Fe^{3+} liegt das Eisen in seinem Verhalten in verdünnter Salzsäure zwischen den 2- und 3wertigen Ionen. Es unterscheidet sich deutlich vom Aluminium. Th^{4+}- und Zr^{4+}-Ionen verhalten sich wie 4wertige Kationen und wandern langsamer als Ce^{3+}- und Al^{3+}-Ionen. Demgegenüber wandert das Ti^{4+}-Ion schneller als das Fe^{3+}-Ion, was auf eine Komplexbildung mit der Säure schließen läßt. — *Anwendungen. Kupfer-Cadmium* lassen sich am besten mit 0,3—0,5 n Salzsäure trennen (Sichtbarmachen mit Ammoniumsulfid). Die *Th-Fe^{III}-UO_2^{2+}-Trennung* läßt sich in 0,5 n Salzsäure ausführen (Entwickeln mit alkoholisch-ammoniakalischer Oxinlösung). *Th-Fe^{III}-Ce^{III}* werden mit 2 n Salzsäure getrennt (Entwickeln ebenfalls mit Oxinlösung). Mit gleicher Säurekonzentration läuft die Trennung *Al-Zr* (die Oxine werden im UV-Licht beobachtet). Mit größerem Zeitaufwand gelingt auch die Trennung von *Ti-Fe-Al* in 0,5 n Salzsäure.

[1] Lederer, M.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **12**, 142 (1955); vgl. diese Z. **148**, 129 (1955/56). — Lederer, M., u. S. Kertes: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 226 (1956); vgl. diese Z. **156**, 288 (1957). [2] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 314 bis 316 (1958). Inst. Radium, Paris (Frankreich). D. Jentzsch

Densitometer zur direkten Colorimetrie unregelmäßig geformter chromatographischer Flecken. Die Extinktionen unregelmäßig geformter chromatographischer Flecken lassen sich direkt und physikalisch richtig mit Hilfe einer von R. J. Wieme[1] beschriebenen Anordnung messen. Das Licht einer batteriegespeisten Glühlampe beleuchtet über ein photographisches Objektiv und ein Spektralfilter eine schnell rotierende Scheibe (2700 U/min) mit 4 äquidistanten radialen Spalten von 2 mm Breite und 16 mm Länge. Unmittelbar hinter der rotierenden Scheibe ist ein feststehender, kreisbogenförmiger Spalt angebracht, dahinter ein Sekundärelektronenvervielfacher. Zwischen dem SEV und dem festen Spalt wird das zu messende Chromatogramm, dessen Transparenz durch Tränken mit Öl oder ähnlichem erhöht wird, hindurchgeschoben. Dabei wird das vom festen Spalt freigegebene Flächenstück punktweise von dem von der rotierenden Scheibe durchgelassenen Lichtbündel abgetastet. Das durchgehende Licht gelangt auf die Kathode des SEV, dessen Dynodenspannung über eine nachgeschaltete elektronische Regelung von der einfallenden Intensität so geregelt wird, daß die integrierten Spannungsänderungen den gesuchten linearen Zusammenhang zwischen Lichtschwächung und Substanzmenge ergeben (Schaltbild im Original). — Das Gerät liefert, wie an verschiedenen Beispielen gezeigt wird, sehr gut reproduzierbare Werte, die auch bei hohen Gehalten mit den Ergebnissen naßchemischer Analysen gut übereinstimmen.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 166—171 (1958). Univ. Gent (Belgien).
H. Hartkamp

Ein automatisches Derivativ-Titrationsgerät für potentiometrische Titration bei konstanter Stromstärke haben I. Shain und C. O. Huber[1] entwickelt. Zwei Goldelektroden werden durch einen konstanten Stromfluß polarisiert. Das während der Titration sich einstellende Potential wird gemessen und als Eingangssignal dem Verstärker- und Differentiatorteil des Gerätes zugeführt. Verff. beschränken den Anwendungsbereich des Gerätes auf Titrationen, die zu einem steilen Maximum im Äquivalenzpunkt führen und erzielen so einen einfachen Aufbau des elektronischen Teils. (Skizze siehe Original.) Als Anwendungsbeispiele werden die Titrationssysteme Eisen(II)/Cer(IV), Mangan(II)/(VII), Thiosulfat/Cer(IV) und Chlorid/Silber

angeführt. Bei Verwendung von 25 ml-Büretten erzielen Verff. eine Genauigkeit der Endpunktsbestimmung von $\pm$ 0,01—0,05 ml. Bei Titrationsgeschwindigkeiten bis zu 12 ml/min wird der auftretende Fehler nicht größer als 1%.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1286—1288 (1958). Univ. Madison, Wis. (USA).

H. WUNDERLICH

Zur Säure-Base-Titration in wäßriger Lösung verwendet Y. POMERANZ[1] *Kleie-Extrakt als einfachen Fluorescenzindicator.* Der Extrakt (man schüttelt 1 Std lang 1 Teil Weizenkleie mit 5 Teilen Wasser und filtriert) zeigt unterhalb p_H 7,0 eine blaßgelbe Fluorescenz, die in alkalischem Medium nach Grüngelb umschlägt. Für 50 ml Probelösung soll nicht mehr als 1 ml der frisch bereiteten Indicatorlösung verwendet werden, die vorher mit verd. Lauge neutralisiert worden ist (die Indicatorwirkung bleibt jedoch auch dann erhalten, wenn der filtrierte Extrakt aufgekocht und im Kühlschrank aufbewahrt wird). Es wird empfohlen, die Säure mit der Lauge zu titrieren. Durch Zugabe einiger Tropfen 0,05%iger Methylrotlösung kann der Titrationsendpunkt noch verschärft werden.

[1] Chemist-Analyst **47**, 64 (1958). Food Testing Lab., Haifa (Israel).

K. MACHNER

Die Titration schwacher Basen in Gegenwart großer Salzmengen empfehlen F. E. CRITCHFIELD und J. B. JOHNSON[1]. In 6—8 molaren wäßrigen Lösungen neutraler Salze (z. B. NaCl, LiCl und $CaCl_2$) lassen sich bei Verwendung geeigneter Indicatoren Basen mit einer Dissoziationskonstanten $K = 1 \cdot 10^{-11}$ titrieren. Bei potentiometrischen Titrationen können sogar noch Basen mit $K = 1 \cdot 10^{-12}$ titriert werden. Durch die Zugabe der großen Salzmengen wird eine Vergrößerung des Potentialsprunges im Äquivalenzpunkt bewirkt. Nach dem gleichen Verfahren ist es auch möglich, mehrbasische Stoffe zu titrieren. Als Beispiele werden angeführt die Titration von *Diäthylamin*, *Triäthanolamin*, *γ-Picolin*, *Pyridin*, *Anilin*, *Diäthylentriamin* und *Natriumacetat*. Auf Aminosäuren soll das Verfahren nicht anwendbar sein.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1247—1249 (1958). Union Carbide Chem. Co., South Charleston, W. Va. (USA).

H. WUNDERLICH

Hydrochinon als reduktometrisches Reagens in der Maßanalyse[1]. L. MRÁZ, V. SIMON und J. ZÝKA[2] berichten über neue Versuche zur Prüfung der Titerbeständigkeit von Hydrochinonmaßlösungen. Die Versuche bestätigen die früheren Befunde[3], daß wäßrige Hydrochinonlösungen bemerkenswert stabil sind. Durch Ansäuern mit 1—3% Schwefelsäure kann die Beständigkeit noch weiter erhöht werden, so daß selbst 0,001n Lösungen ihren Titer mindestens 112 Tage lang unverändert beibehalten. Bei nicht ganz reinen Präparaten treten allerdings in den ersten 2 Tagen nach Herstellung der Lösungen Titeränderungen ein, die 0,5—1,5% des Wirkungswertes erreichen können. Bei weiterem Stehen werden aber auch diese Lösungen titerkonstant. Die sauren Lösungen können ohne Änderung des Titers 1 Std am Rückflußkühler gekocht werden. Alkalische Hydrochinonlösungen sind sehr unbeständig, sie verlieren schon nach kurzer Zeit unter Braunfärbung an Wirkungswert, und zwar (langsamer) auch dann, wenn der Luftsauerstoff ausgeschlossen wird. Am Licht färben sich auch saure Lösungen mit der Zeit braun, man soll sie daher in dunklen Flaschen aufbewahren. Schwermetallspuren katalysieren die Hydrochinonoxydation anscheinend nicht. Die Verff. haben die Titerkontrollen durch potentiometrische oder visuelle Titration mit Kaliumdichromat- oder Cer(IV)-sulfatlösungen ausgeführt. Das braune amorphe Oxydationsprodukt, das in alkalischen Hydrochinonlösungen entsteht, hat nach den Versuchen der Verff. ungefähr die schon von W. ELLER und K. KOCH[4] festgestellte Zusammensetzung $C_6H_4O_3$.

L. Mráz, V. Simon und J. Zýka[5] haben im Anschluß an die oben beschriebenen Untersuchungen die günstigsten Bedingungen für die *potentiometrische Bestimmung kleiner Mengen Cer, Chrom und Vanadium einzeln und nebeneinander* festzustellen gesucht. Die Versuche zeigen, daß bei *Cer(IV)-salzen* in Gegenwart von 2–15% Schwefelsäure selbst in der Verdünnung $5 \cdot 10^{-4}$ m praktisch theoretische Werte erhalten werden. Mit weiter steigender Verdünnung wächst dann der negative Fehler. *Dichromat* ist in 2–15%iger Schwefelsäure noch in einer Molarität von $2 \cdot 10^{-4}$ sehr genau titrierbar. Verdünnung läßt sodann auch in diesem Fall den negativen Fehler zunehmen. 0,1–0,05 n *Vanadatlösungen* müssen hingegen 15–30% Schwefelsäure enthalten, 0,05–0,005 n Lösungen 25–30% Schwefelsäure. Stärker verdünnte Lösungen ergeben zu hohe Werte. Auch in salpetersauren Lösungen, die beim Aufschluß von Legierungen gewonnen werden, ist die gleiche Genauigkeit zu erzielen. Die Abweichung von den theoretischen Werten beträgt bei 0,1–0,001 n Dichromat-, Vanadat- und Cer(IV)-lösungen in 0,2–15 n Salpetersäure nicht mehr als $\pm$ 0,3%. Große Mengen Phosphorsäure stören die Cer(IV)-bestimmung infolge Entstehung schwer löslicher Phosphate. Salzsäure stört die Vanadium- und Cer-Bestimmung, da sie oxydiert wird. Verläßliche Titrationen der Cer(IV)-salze sind auch in 5–50%iger Essigsäure möglich. Im Vergleich zur Titration mit Eisen(II)-salzen ist die Titration mit Hydrochinon um vieles empfindlicher. Noch in 0,001 n Cer(IV)-salzlösung beträgt der Potentialsprung in der Nähe des Äquivalenzpunktes 500 mV gegenüber dem von 200 mV bei Titration mit Eisen(II)-lösung. — *Vanadat* und *Cer(IV)* kann man verläßlich *nebeneinander* ermitteln. Der erste Potentialsprung entspricht der Reduktion von Ce^{4+} zu Ce^{3+}, der zweite der Reduktion von VO_3^- zu VO^{2+}. Ähnlich verlaufen die Reduktionen von Ce^{4+} *neben* $Cr_2O_7^{2-}$, wennschon beide Stufen voneinander nicht mehr so scharf getrennt sind. Die Titration von $Cr_2O_7^{2-}$ und VO_3^- nebeneinander läßt sich nur schwierig und bei günstigen Mengenverhältnissen durchführen. Zur Verbesserung der potentiometrischen Titration bei Anwesenheit von Dichromat kann man sich der bekannten Reduktion von Cer(IV)-salzen durch Mangan(II)-salze bedienen[3], wobei sich Mangandioxyd bildet, das quantitativ durch Hydrochinon reduziert wird. Man ermittelt die Ce(IV)-salze daher durch indirekte Titration der äquivalenten Menge Mangandioxyd, nur in einem System von anderem Redoxpotential. Auf solche Weise sind Cer und Chrom sogar in 0,01 n Lösungen nebeneinander bestimmbar. Permanganationen stören nicht, da die MnO_4-Reduktionsstufe deutlich von den anderen Reduktionsstufen abgesetzt ist und vom Gesamtverbrauch subtrahiert werden kann.

[1] Frühere Mitteilungen siehe E. Krejzová, V. Simon u. J. Zýka: Chem. Listy **52**, 976 (1958); vgl. diese Z. **165**, 290 (1959). — [2] Chem. Listy **52**, 1083–1088 (1958) [Tschechisch]. Univ. Prag (ČSR). — [3] Simon, V., u. J. Zýka: Chem Listy **49**, 1646 (1955); vgl. diese Z. **152**, 451 (1956). — [4] Ber. dtsch. chem. Ges. **53**, 1469 (1920). — [5] Chem. Listy **52**, 1089–1092 (1958) [Tschechisch]. Univ. Prag (ČSR).

H. Freytag

Über die Verwendung von Urotropin in der quantitativen Analyse berichtet J. Lange[1]. Bei der Fällung der dreiwertigen Metalle, besonders Eisen und Aluminium mit Ammoniak, treten in Gegenwart von Ammoniumsalzen Occlusionen von Fremdionen auf, die die Trennung großer Mengen Aluminium von kleinen Mengen Mangan oder Zink sehr komplizieren. Bei der Verwendung von Urotropin werden diese Schwierigkeiten vermieden. — *Ausführung.* 100–150 ml der sauren Probelösung, die das Eisen in dreiwertiger Form enthalten muß, werden mit verdünntem Ammoniak auf einen p_H-Wert von 3–4 gebracht und 2–3 g Ammoniumchlorid zugegeben. Nach dem Zusatz von 20 ml 10%iger Urotropinlösung, die gegen Methylrot schwach salzsauer gemacht wird, wird die Lösung bis nahe zum Siedepunkt erwärmt und dann mindestens 45 min auf dem Wasser- oder Sandbad nahe

dem Siedepunkt gehalten. Anschließend wird heiß filtriert und mit heißem Wasser nachgewaschen. Der Niederschlag wird nach den bekannten Vorschriften weiterbehandelt. Das Verfahren hat sich bei der Untersuchung von *Spezialgläsern, Ferromanganschlacken* und *Schweißpulvern* bewährt.

[1] Chem. Techn. **10**, 420—421 (1958). Inst. Glastechnik, Weißwasser.

H. Zimmer

Über analytische Anwendungen von 8-Mercaptochinolin (Thiooxin) berichten V. I. Kuznecov, Ju. A. Bankovskij und A. F. Levinš[1]. Das Thiooxin, dessen allgemeine Eigenschaften zunächst beschrieben werden, gibt in wäßriger Lösung mit Metallen der Schwefelwasserstoff- und Schwefelammoniumgruppe amorphe oder körnige Niederschläge. Einige Niederschläge (Ag, Hg^{II}, As) fallen auch aus stark mineralsaurer Lösung, was in besonderen Fällen bei Trennungen von Bedeutung sein kann. In dieser Hinsicht übertrifft Thiooxin das Thionalid. Die Empfindlichkeit der Reaktionen nähert sich der der Dithizonreaktionen. Thiooxin übertrifft das ähnlich zusammengesetzte Oxin (8-Hydroxychinolin) darin, daß seine Verbindungen mit Metallen sich besser in organischen Lösungsmitteln (auch in Brombenzol, Bromoform, Benzol, Toluol) lösen. Zu den leicht löslichen Thiooxinaten gehören die von Cu, Zn, Hg^{I}, Tl, Sn^{II}, Pb, As^{III}, As^{V}, Sb^{III}, Bi, V, Mo, Mn, Fe, Co, Ni, Pd. Weniger löslich sind die Niederschläge von Au, Cd und W. Die Niederschläge von Ag und Hg^{II} lösen sich auch in Pyridin und Chinolin. Die organischen Lösungen sind gefärbt und zur photometrischen Bestimmung der Metalle geeignet. Die intensivsten (braunen) Färbungen besitzen die Lösungen von Mn, Fe, Cu, Co, weniger intensiv sind die Färbungen von Mo (grün), Ni, Pd, Os, Pt (rot). Schwach gelb gefärbt sind die Lösungen von Zn, Hg, Bi, Sb, As, Pb, Tl. Auch die Verbindungen mit manchen Komplexanionen der Metalle sind in organischen Mitteln löslich, z. B. $(C_9H_6NSH_2)_2 \cdot [Zn(SCN)_4]$ (rot). Die Extraktionsmöglichkeiten mit organischen Lösungsmitteln sind stark p_H-abhängig, was verschiedene Metalltrennungen ermöglicht. Komplexbildende Anionen stören die Extraktion meist nicht. So kann Fe^{II} bei p_H 6,5 auch aus Lösungen extrahiert werden, die größere Konzentrationen an Tartrat, Oxalat, Citrat, Phosphat, Fluorid oder Rhodanid enthalten. Die leichte Oxydierbarkeit des Thiooxins zum Disulfid ermöglicht die maßanalytische Bestimmung von Metallen. Die leichte Oxydierbarkeit schon durch den Luftsauerstoff ist aber auch ein Nachteil des Thiooxins. In sauren Lösungen erfolgt die Oxydation langsam, daher werden die meisten analytischen Reaktionen praktisch nicht gestört. Nähere Angaben über die verschiedenen Anwendungen des Thiooxins werden in Aussicht gestellt.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 267—273 (1958) [Russisch]. Vernadsky-Inst. Akad. Wiss. UdSSR u. chem. Inst. Akad. Wiss. LettSSR.

A. v. Wilpert

Qualitative Analyse von Anionen. R. Belcher und H. Weisz[1] bringen auf Grund praktischer Erfahrungen mit den Studenten einige Abänderungen ihres früher[2] beschriebenen *halbsystematischen Analysenganges zum Nachweis der Anionen*. Vor allem werden Tartrat, Fluorid und Oxalat in einer eigenen Untergruppe zusammengefaßt: Die Calciumfällung wird zweimal mit Wasser gewaschen, dann mit 0,5 ml verd. Essigsäure (1 : 19) versetzt und nach 1 min zentrifugiert. Im Niederschlag befinden sich Tartrat, Fluorid und Oxalat, in der Lösung Arsenat und Phosphat. Ein Teil des Niederschlags wird mit 2—3 Tropfen sirupöser Phosphorsäure gelöst und die Lösung mit Diphenylamin erwärmt. Nach dem Abkühlen wird mit einigen Tropfen Äthanol versetzt und nochmals erwärmt. Bei Gegenwart von *Oxalat* entsteht eine Blaufärbung. Ein anderer Teil des Niederschlags wird in Wasser und Salpetersäure gelöst, mit einigen Tropfen Salpetersäure im Überschuß versetzt und nach Zusatz eines gleichen Volumens an Silberperjodatreagens erwärmt. Bei

Anwesenheit von *Tartrat* fällt ein weißer Niederschlag aus. *Arsenat* kann im Filtrat mit $AgNO_3$-Lösung gefällt werden; im übrigen wird es, wie auch *Phosphat* bereits bei der Kationentrennung erfaßt. *Fluorid* wird schon bei den Vorproben nachgewiesen. — Succinat wird aus dem Trennungsgang ganz gestrichen, da keine befriedigenden Nachweisreaktionen dafür existieren. — An sonstigen Änderungen werden aufgeführt: Die Prüfung auf *Jodid* wird als Tüpfelreaktion mit 1%iger $NaNO_2$-Lösung durchgeführt. — Da das *Brom* beim Waschen des Tüpfelflecks nach außen wandert, muß reichlich (2—3 Tropfen) Fluoresceinlösung hinzugefügt werden. — *Chlorid* wird im Reagensglas nachgewiesen. — Beim Ansäuern des Silberniederschlags müssen mindestens 2—3 Tropfen Salpetersäure zugesetzt werden, da Silberoxalat verhältnismäßig schwer löslich ist. — *Halogenate* werden zunächst mit Hydrogensulfit und dann mit Zink in essigsaurer Lösung reduziert.

[1] Mikrochim. Acta (Wien) **1958**, 571—576. Univ. Birmingham (England) und Techn. Hochsch. Wien (Österreich). — [2] Belcher, R., u. H. Weisz: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 1847; vgl. diese Z. **158**, 33 (1957). G. Denk

II. Analyse anorganischer Stoffe

Zur Mikrobestimmung von Deuterium in verschiedenen Wasserstoffverbindungen empfiehlt D. A. Lee[1] eine schnelle und einfache Methode. Die Probe wird durch Reaktion mit metallischem Uran, das auf 500° C erhitzt wird, in ein Gasgemisch aus Wasserstoff und Deuterium übergeführt, dessen Ausströmungsgeschwindigkeit in einem Niederdruckeffusiometer mit Hilfe geeigneter Thermistoren gemessen wird[2]. Der Deuteriumgehalt der Gasprobe ist umgekehrt proportional der Ausströmungszeit. — *Arbeitsweise.* Das Effusiometer (Abb. 1) wird evakuiert und die Uranmetallspäne (sie befinden sich zwischen zwei grobporigen Glasfilterplatten) werden auf 500° C erhitzt. Sobald der Druck in der Apparatur unter 0,1 μ gesunken ist, läßt man die zu untersuchende Probe (z. B. Wasser, Ammoniak, Schwefelwasserstoff) als Dampf in die Uranzone einströmen. Durch die Reaktion mit dem glühenden Uranmetall werden alle Wasserstoffverbindungen reduziert und gleichzeitig etwaige Verunreinigungen beseitigt. Nach kurzer Reaktionsdauer (etwa 1 min) wird ein aliquoter Teil des erhaltenen Gasgemisches in

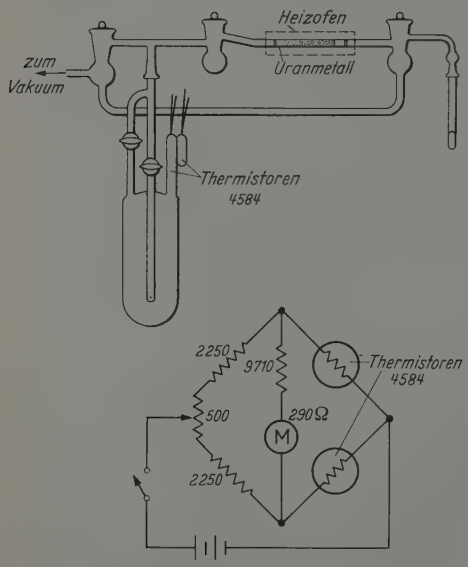


Abb. 1. Apparatur zur Mikrobestimmung von Deuterium nach Lee

das Druckmeßgerät übergeführt. Man läßt das Gas durch die winzige Düse in das Gefäß einströmen, bis der Druck soweit angestiegen ist, daß er vom Anzeigeinstrument (einem Mikroamperemeter) nicht mehr erfaßt wird. Anschließend wird das Gasgemisch durch die Düse aus dem Druckmeßgefäß wieder herausgepumpt. Dabei wird die Ausströmungszeit auf Grund der Druckabnahme (für einen bestimmten Meßbereich) mit einem elektrischen Zeitnehmer festgestellt. An Hand einer Eichkurve wird ausgewertet. Zum Aufstellen der Eichkurve wird Wasserstoffgas mit bekanntem Deuteriumgehalt verwendet. Es werden gut reproduzierbare Werte erhalten. Die Genauigkeit der Methode ist mit $\pm 1\%$ angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1296—1298 (1958). Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. (USA). — [2] Siehe auch P. D. Zemany: Rev. Sci. Instr. **23**, 176 (1952). K. Machner

Kupfer. *Das polarographische Verhalten des Thiosemicarbazidkomplexes* in schwefel- und salzsaurer Lösung untersuchen V. N. Podčajnova und M. K. Ivancova[1]. Die Halbstufenpotentiale für die kathodische Reduktion des Kupferthiosemicarbazidkomplexes betragen in 2 n Schwefelsäure als Trägerelektrolyt —0,31 bis —0,35 V; in 1 n Salzsäure als Trägerelektrolyt —0,02 bis —0,04 V für die 1. Stufe und —0,28 bis —0,30 V für die 2. Stufe (gegen die gesätt. Kalomelelektrode). Die Zahlen gelten für eine Kupferkonzentration von $4 \cdot 10^{-4}$ Mol/l und Thiosemicarbazidkonzentrationen von $4 \cdot 10^{-2}$ bezw. $4 \cdot 10^{-3}$ Mol/l. Die Reduktion des Komplexes an der tropfenden Quecksilberelektrode verläuft irreversibel.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 284—288 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Kirov Polytechn. Inst. Sverdlovsk (UdSSR). H. Wunderlich

Ein Verfahren zur photometrischen Bestimmung von Kupfer mit *Diacetyldithiobenzhydrazon* beschreiben G. Bähr und D. Thiele[1]. Das Reagens bildet mit Kupfer in 50%iger Schwefelsäure sogenannte Überkomplexe, die mit Chloroform extrahierbar sind. Die Reaktion ist sehr selektiv. Metalle wie Ag, Zn, Cd, Al, Pb, Sn, Cr, Mn, Fe, Co und Ni stören auch in höheren Konzentrationen nicht, während Sb, As und Au stören, aber durch Destillation aus bromwasserstoffsaurer Lösung entfernt werden können. Die Grenzverhältnisse, bei denen eine Kupferbestimmung ohne Störung möglich ist, betragen für As-Cu 40 : 1, Sb-Cu 4 : 1 und Au-Cu 1 : 1. Das Reagens ist haltbar und farblos, während der Kupferkomplex violett gefärbt ist. Zur *Bestimmung* wird die zu untersuchende Probe in 50%iger Schwefelsäure gelöst, das Reagens zugesetzt und nach einigen Minuten mit Chloroform extrahiert. Die Absorption wird bei 530 mμ gemessen. (Weiteres Absorptionsmaximum bei 375 mμ). Das Lambert-Beersche Gesetz ist im Bereich von 6—488 μg Cu/ml erfüllt. (Der Analysenfehler beträgt $\pm 0{,}9\%$). Das Verfahren wurde an Legierungen und Schlacken geprüft. Es ist besonders geeignet zur Kupferbestimmung (0,01—0,1%) in Leichtmetall-Legierungen. Falls diese nicht in 50%iger Schwefelsäure löslich sind, kann auch in starker Perchlorsäure gelöst und daraus extrahiert werden.

[1] Chem. Techn. **10**, 420 (1958). Univ. Greifswald. H. Zimmer

Eine neue Extraktionsmethode zur Bestimmung von Kupfer beschreiben F. Jančik und J. Körbl[1]. Dabei wird das Kupfer in seiner 1-wertigen Form als komplexe Pyridinohalogenidverbindung mit Chloroform extrahiert. Die anschließende Kupferbestimmung kann komplexometrisch unter Verwendung von Glycinthymolblau als Indicator durchgeführt werden[2]. — *Arbeitsweise.* Ein aliquoter Teil der etwa 0,05 m Probelösung wird in einem 100 ml-Scheidetrichter mit 1 ml 1 m Hydroxylaminhydrochloridlösung (zur Reduktion des Kupfers), 2 ml Pyridin und 2 ml 1 m Kaliumbromidlösung versetzt und 3mal mit je 10 ml Chloroform extrahiert. Vor der zweiten und dritten Extraktion wird erneut jeweils 1 ml Pyridin

zugegeben. Die einzelnen Extrakte werden nacheinander in einen zweiten Scheidetrichter übergeführt und mit einem Gemisch aus 5 ml Wasser, 1 ml Pyridin, 1 ml 1 m Hydroxylaminhydrochloridlösung und 1 ml 1 m Kaliumbromidlösung gewaschen (auch in der Waschflüssigkeit muß das Pyridin nach jedem Waschvorgang ersetzt werden). — Zur *Kupferbestimmung* spült man die vereinigten Chloroformextrakte in einen Erlenmeyer-Kolben, verdampft das Chloroform und einen Teil des Pyridins (Wasserbad), gibt tropfenweise konz. Salpetersäure hinzu, bis ein Farbwechsel zu beobachten ist, erhitzt zum Sieden, um die komplexe Kupferhalogenidverbindung zu ersetzen, kühlt ab, verdünnt mit dest. Wasser auf 200—300 ml, gibt etwas Glycinthymolblau zu (der Indicator wird im Verhältnis 1 : 100 mit Natriumchlorid gemischt), versetzt mit Hexamethylentetramin, bis eine intensiv blaue Lösung erhalten wird und titriert mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag des Indicators (je nach Kupfermenge ist ein Farbwechsel nach Gelb oder Smaragdgrün zu beobachten). Das beschriebene Extraktionsverfahren eignet sich zur Abtrennung des Kupfers von Co^{2+}, Ni^{2+}, Mn^{2+}, UO_2^{2+}, Fe^{3+}, Al^{3+}, MoO_4^{2-} und VO_3^-. — Für die *Trennung von Kupfer und Zink* muß das Verfahren etwas modifiziert werden. Man versetzt die Probelösung mit etwa 0,5 g Iminodiessigsäure (zur Maskierung des Zinks), 2 ml Pyridin, 0,2 g Ascorbinsäure (zur Reduktion des Kupfers) und 5 ml 1 m Kaliumjodidlösung und extrahiert das Reaktionsgemisch mit Chloroform in der beschriebenen Weise. Als Waschflüssigkeit für die einzelnen Chloroformextrakte wird ein Gemisch aus 5 ml Wasser, 1 ml 1 m Kaliumjodidlösung und 1 ml Pyridin, das geringe Mengen Iminodiessigsäure und Ascorbinsäure enthält, verwendet. Die anschließende Kupferbestimmung wird wie oben angegeben durchgeführt. Das Zink kann in der wäßrigen Phase unter Verwendung von Xylenolorange[3,4] oder Methylthymolblau[4] als Indicator mit ÄDTA-Lösung ohne Schwierigkeiten titriert werden. — Unter ähnlichen Reaktionsbedingungen (wie für die Trennung von Kupfer und Zink) kann eine Extraktionstrennung von Kupfer und Blei bzw. Aluminium durchgeführt werden. An Stelle der Kaliumjodidlösung wird dann eine 1 m Kaliumbromidlösung verwendet. Beleganalysen zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

[1] Talanta (London) **1**, 55—59 (1958). Pharmac. Biochem. Res. Inst., Prag (ČSR). — [2] Körbl, J., E. Kraus u. R. Přibil: Chem. Listy **51**, 1809 (1957); vgl. diese Z. **161**, 369 (1958). — [3] Körbl, J., R. Přibil u. A. Emr: Chem. Listy **50**, 1440 (1956); Collect. czechoslov. chem. Commun. **22**, 961 (1957); vgl. diese Z. **156**, 292 (1957). — [4] Körbl, J., u. R. Přibil: Chemist-Analyst **45**, 102 (1956); Chem. Listy **51**, 1061 (1957); vgl. diese Z. **158**, 210 (1957); **160**, 374 (1958). K. Machner

Die elektrolytische Bestimmung von Kupfer neben Antimon und Arsen kann nach H. Hayakawa[1] bei Gegenwart von ÄDTA als Komplexbildner durchgeführt werden. — *Ausführung.* Zur Kupferbestimmung in Gegenwart von Antimon(III) wird die Probelösung mit 1,5—2 g Hydroxylaminhydrochlorid, 1 g Ammoniumnitrat und ausreichend ÄDTA versetzt (das Molverhältnis (Cu + Sb): ÄDTA soll etwa 1:2 betragen), auf $p_H \sim 3{,}1$ eingestellt, auf 60—70° C erhitzt und bei konstantem Kathodenpotential elektrolysiert. Bei —0,40 V gegen die gesätt. Kalomelelektrode dürfen bis zu 15 mg Antimon zugegen sein, bei —0,38 V darf die Antimonmenge bis zu 37 mg betragen. Die Kupferelektrolyse bei Gegenwart von Arsen(III) kann in derselben Weise durchgeführt werden. Bei einem Kathodenpotential von —0,33 V dürfen bis zu 24 mg Arsen zugegen wein. Die Elektrolyse ist jedoch langwierig. Es wird daher empfohlen, das Arsen in seine 5wertige Stufe zu überführen und das Kupfer nach der üblichen Methode (bei konstanter Badspannung) abzuscheiden.

[1] Jap. Analyst **7**, 360—362 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Kobe (Japan). K. Machner

Eine neue Farbreaktion für den Nachweis und die Bestimmung des Berylliums beschreiben L. P. KALINČENKO, N. P. STRACHOV und I. I. KALINIČENKO[1]. Der Farbstoff *Säurechromblau K* gibt mit Berylliumionen in ammoniakalischer Lösung bei p_H 9—10 Blaufärbung. Störungen durch Fremdionen (Cu, Ni, Al, Co, Ba, Mg, Ca, Cd, Zn usw.) werden durch ÄDTA-Zusatz beseitigt. Die Färbung ist stabil, erreicht in 20—120 sec ihr Maximum, befolgt das Lambert-Beersche Gesetz bis $2 \cdot 10^{-6}$ g Be/ml; das Absorptionsmaximum liegt bei 600—610 mμ (beim Reagens bei 580—590 mμ). — *Nachweis.* Man bringt einen Tropfen der Prüflösung auf Filtrierpapier, danach 1 Tr. Ammoniakpufferlösung (je 100 ml 20%iger NH_4Cl- und 20%iger NH_3-Lösung im Liter), 1 Tr. 0,1 n ÄDTA-Lösung und endlich 1 Tr. 0,25%iger wäßriger Lösung von Säurechromblau K. Nach dem Trocknen des Papiers erscheint bei Gegenwart von Be ein blauer Fleck auf rosa- oder violettrotem Grunde (Empfindlichkeit 10^{-7} g Be/ml). Bei Ausführung der Reaktion auf der Tüpfelplatte erhält man noch eine blauviolette Färbung bei $3 \cdot 10^{-8}$ g Be/ml. — *Zur Bestimmung des Berylliums in Be-Bronze* bei Reihenanalysen werden 10 Reagensgläser mit 1,4—2,3 ml einer Be-Sulfatlösung (10^{-6} g Be/ml), je 1 ml $CuSO_4$-Lösung (10^{-4} g Cu/ml), 1 ml 0,1 n ÄDTA-Lösung und 1 Tr. Säurechromblaulösung sowie 2 ml NH_3-Pufferlösung versetzt und auf 10 ml aufgefüllt. Mit dieser Skala wird die Prüflösung verglichen. Hier löst man 0,1 g Legierung in 4 ml Salpetersäure (1:2), engt auf 1—$1^1/_2$ ml ein, verdünnt auf 100 ml, entnimmt daraus 1 ml, dem man die gleichen Mengen ÄDTA, Reagens und Pufferlösung zugibt, und füllt auf 10 ml auf. Die Analysenfehler betragen bei Gehalten von 1,5—2,2% Be maximal etwa 3% relativ.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 22—23 (1958) [Russisch]. Medizin. Inst., Sverdlovsk u. Uraler Polytechn. Kirov-Inst. (UdSSR). A. v. WILPERT

Zur Trennung der Erdalkalimetalle (Calcium, Magnesium, Strontium und Barium) von zahlreichen Schwermetallen (Rhenium, Platin, Gold, Quecksilber, Wismut, Palladium, Blei und Cadmium) hat G. B. S. SALARIA[1] geeignete Verfahren ausgearbeitet, die auf der Sulfidfällung der genannten Schwermetalle beruhen. Die Erdalkalimetalle können dann im Filtrat der Sulfidfällung nach einer der üblichen gravimetrischen Methoden bestimmt werden. — *Arbeitsweise. Trennung von Rhenium, Platin oder Gold* (17—30 mg) *vom Barium* (55—70 mg). Die Probelösung wird mit 55—70 ml 2 n Na_2S-Lösung versetzt. Man gibt einen Überschuß 12 n Salzsäure und 10 -15 g Ammoniumacetat zu, stellt durch weitere Zugabe von Salzsäure auf den gewünschten Säuregrad ein (die Lösung soll jetzt etwa 6 n salzsauer sein; für die Goldtrennung wird 2 n Salzsäure verwendet, in diesem Fall soll die Lösung jetzt etwa 1 n salzsauer sein), erhitzt zum Sieden und läßt dann bei Raumtemperatur abkühlen. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert (Glasfiltertiegel), erst sorgfältig mit Wasser, danach mit Alkohol und Äther gewaschen, 1 Std bei 105° C getrocknet (das Rheniumsulfid, Re_2S_7, wird 30 min im Vakuum getrocknet) und ausgewogen. — *Trennung von Wismut, Palladium, Blei oder Cadmium* (25 bis 75 mg) *vom Barium* (55-70 mg). Man neutralisiert die Probelösung mit Ammoniak, gibt noch etwas Ammoniak im Überschuß zu (bei der Bleitrennung wird der Bleichloridniederschlag durch Zugabe von Ammoniumacetat wieder gelöst), versetzt mit 20—30 ml 2 n Na_2S-Lösung und 6 n Essigsäure (die Lösung soll jetzt etwa 3 n essigsauer sein) und erhitzt zum Sieden. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen (CdS wird vorher noch zusätzlich mit 3 n heißer Essigsäure ausgewaschen), 1 Std bei 105° C bzw. im Vakuum (Blei- und Palladiumsulfid) getrocknet und gewogen. Für die *Trennung von Wismut, Palladium, Blei oder Cadmium* (23—73 mg) *vom Strontium, Calcium oder Magnesium* (12—50 mg) wird in derselben Weise verfahren. — Das zur Trennung von Rhenium und Barium angegebene Verfahren eignet sich auch zur *Trennung von Rhenium oder Platin* (15—37mg)

vom Strontium, Calcium oder Magnesium (12—50 mg). Die *Trennung von Gold oder Quecksilber* (17—92 mg) *vom Strontium, Calcium oder Magnesium* wird nach dem zur Trennung von Gold und Barium angegebenen Verfahren durchgeführt. Die Analysenfehler betragen bei allen Trennungen nur einige Zehntelprozente.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 244—246 (1958). Univ. Allahabad (Indien). K. Machner

Ein Verfahren zur nephelometrischen Bestimmung von Zink mit Diantipyrylmethylmethan beschreiben S. I. Gusev und Z. A. Bitovt[1]. Diantipyrylmethylmethan (DAPMM) gibt mit dem Anion Tetrarhodanozinkat $[Zn(SCN)_4]^{2-}$ einen sehr wenig löslichen Niederschlag, wenn man gleiche Volumina von 0,5 n $ZnCl_2$-Lösung, 2 n NH_4SCN-Lösung und 2%iger Lösung von DAPMM zusammengießt, zum Sieden erhitzt und abkühlt. Der Niederschlag von $(C_{11}H_{11}ON_2 \cdot CH(CH_3) \cdot C_{11}H_{11}ON_2H]_2 \cdot [Zn(SCN)_4]$ bildet in stark verdünnten Lösungen Trübungen von großer Stabilität, die eine nephelometrische Zn-Bestimmung bis zur Verdünnung 0,09 μg Zn/ml ermöglichen. — *Reagens.* Man löst 5 g Antipyrin in wenig Wasser, setzt 1—2 ml Salzsäure (D 1,19) und 1—2 ml Acetaldehyd hinzu; nach 30—40 min Erwärmen auf dem Wasserbad erhält man salzsaures DAPMM, das aus Wasser umkristalliert und im Exsiccator getrocknet wird. Zur Herstellung des Reagenses löst man 1,52 g NH_4SCN in 99 ml doppelt dest. Wasser, setzt 1 ml 2%iger alkoholischer DAPMM · HCl-Lösung hinzu und filtriert. — *Bestimmung von Zink in Lösungen.* 5 ml Prüflösung, 0,25 ml 1 n Salzsäure, 0,75 ml Wasser, 0,03 g Ascorbinsäure, 0,05 g Thioharnstoff (die Zusätze dienen zur Reduktion von Fe^{3+} und Maskierung von Cu^{2+}) und 9 ml Reagens werden in die Meßküvette des Photocolorimeters gegeben. Die Messung erfolgt gegen eine Blindprobe. Alkalien und Erdalkalien, bis 100 μg Mn, 1 μg Cu, je 5 μg Ni und Co stören nicht. — Das Verfahren kann zur *Zinkbestimmung in Legierungen*, z. B. in „Elektron" dienen, das neben etwa 0,5% Zn 85% Al, 14% Mg, 0,3% Mn und 0,1% Cu enthält. Man löst 0,1 g „Elektron" in einigen Millilitern verd. Salzsäure (D 1,03), füllt zum Liter auf und behandelt 5 ml nach der obigen Vorschrift; Der Fehler übersteigt nicht ± 10%. — *Bestimmung von Zink in Abwässern.* 10 ml Wasser werden mit 0,5 ml konz. Schwefelsäure bis zum Aufhören der Nebelbildung abgeraucht. Zum trockenen Rückstand setzt man 0,25 ml 1 n Salzsäure, 9,75 ml doppelt dest. Wasser und 0,03 g Ascorbinsäure (oder 0,2 g Hydrochinon), filtriert durch ein trockenes Filter (mit doppelt dest. Wasser vorbehandelt), versetzt 5 ml des Filtrats mit 9 ml Reagens und photonephelometriert nach 15 min. Organische Beimengungen sind mit je 1 ml konz. Schwefelsäure und Perhydrol vorerst zu mineralisieren. Ähnlich wird *Quell(Trink)wasser* auf Zn-Gehalt analysiert, jedoch werden hier 200—250 ml eingedampft.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 323—326 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus. fass.) Medizin. Inst., Perm (UdSSR). A. v. Wilpert

Zur direkten komplexometrischen Titration von Zink, Cadmium, Blei, Wismut und Nickel empfiehlt A. C. Costa[1] *Diphenylthiocarbazon (Dithizon) als Indicator.* Die Titration wird in pyridinhaltiger wäßriger Lösung bei geeignetem p_H-Wert durchgeführt. — *Ausführung.* Ein aliquoter Teil der salpetersauren Probelösung wird in einem 125 ml-Erlenmeyerkolben mit Wasser und Pyridin auf 50 ml verdünnt (das Verhältnis Wasser: Pyridin soll 4:1 betragen), mit Ameisensäure, Essigsäure. Ammoniumacetat oder Ammoniak auf den geeigneten p_H-Wert eingestellt (für Zink auf p_H 6—7; Cadmium p_H 4,3—4,6; Blei p_H 3,5—6,4; Wismut p_H 2,5—5,5 und Nickel oberhalb p_H 5,7—6,7) und nach Zugabe einiger Tropfen der alle 2 Tage frisch bereiteten 0,1%igen acetonischen Dithizonlösung (0,5 g Dithizon werden mit 100 g Ammoniumchlorid verrieben) mit 0,05 m ÄDTA-Lösung bis zum Farbumschlag des

Indicators titriert. Beleganalysen zeigen befriedigende Übereinstimmung mit den erwarteten Werten.

[1] Chemist-Analyst **47**, 39–40 (1958). Escola Politecnica, Univ. Bahia (Brasilien). K. Machner

Cadmium. A. I. Portnov und A. I. Vasjutinskij[1] beschreiben die folgende Methode zur *titrimetrischen Bestimmung des Cadmiums* auf Grund der Fällung mit *Natrium-p-aminobenzoat*: Die Einwaage (0,1—0,15 g Cd) wird in 15—20 ml Wasser gelöst, dann setzt man 25 ml 0,3 m Natrium-p-aminobenzoatlösung hinzu, filtriert nach 10—15 min, wäscht 4—5mal mit 70grädigem Alkohol, spült den Niederschlag mit 20–30 ml 2 n Salzsäure vom Filter in einen 100 ml-Meßkolben und füllt auf. 20—25 ml davon werden mit 25—30 ml 1 n Salzsäure, 0,5 g KBr sowie mit 0,1 n $KBrO_3$-Lösung bis zur Gelbfärbung versetzt, dann fügt man noch 5 ml Bromatlösung hinzu, mischt und entfärbt mit 0,1 n Arsenigsäurelösung, deren Überschuß mit der Bromatlösung in Gegenwart von Indigocarmin oder Methylorange zurücktitriert wird (1 ml 0,1 n $KBrO_3$-Lösung entspricht 0,001405 g Cd). Die Prüflösung kann das Cd als Chlorid, Nitrat, Acetat oder Jodid enthalten. Die Cadmiumbestimmung wird auch durch einen 5fachen Überschuß an Zink nicht beeinträchtigt.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 319—322 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Pharmazeut. Inst., Odessa (UdSSR). A. v. Wilpert

Über die Trennung des Cadmiums von Zink und anderen Elementen auf Grund der Fällung als *Cadmiumdiäthyldithiophosphat* berichten A. I. Busev und M. I. Ivanjutin[1] in Zusammenhang mit ihren früheren Untersuchungen über *Dialkyl- und Diaryldithiophosphorsäuren als analytische Reagentien*[2]. Nach einer Aufzählung der bekannten Trennungsverfahren für Cd und Zn (52 Literaturangaben) folgt eine Beschreibung der Eigenschaften der Dialkyl- und Diaryldithiophosphate des Cadmiums, die als weiße kristalline Flocken bei Zusatz von K- oder Ni-Salzen der Dialkyl- bzw. Diaryldithiophosphorsäure zu $CdSO_4$ auch aus verhältnismäßig stark konzentrierter Schwefel- oder Salpetersäure (0—6 Mol/l) ausfallen. Das Diäthyldithiophosphat von Cd ist bei 18—20° C zu etwa 0,118 g im Liter löslich (Sättigung erfolgt erst in 20—25 Tagen), das Löslichkeitsprodukt beträgt $5{,}8 \cdot 10^{-11}$. In Gegenwart eines Fällungsreagens-Überschusses ist die Löslichkeit erheblich geringer, dennoch fallen die Ergebnisse um 3—5% zu niedrig aus, wenn man 0,002 bis 0,04 g Cd ausfällt und mit etwas Wasser nachwäscht. Man wäscht daher mit 1%iger NH_4NO_3-Lösung oder mit gesättigter Cd-Diäthyldithiophosphatlösung. Bei der empfohlenen Arbeitsweise erfolgt eine gute Trennung des Cadmiums von Zn sowie von bedeutenden Mengen an Ni, Co, Al, Cr, Fe, Mg, Be, Mn, Ga, Alkalien und Erdalkalien. Es stören jedoch die Schwermetalle, die durch Diäthyldithiophosphorsäure in saurer Lösung gefällt werden. — Der Cd-Niederschlag ist beständig, er reißt keine Fremdionen mit (soweit sie nicht von Diäthyldithiophosphorsäure gefällt werden), seine Kristallnadeln sind so kennzeichnend, daß man unter dem Mikroskop noch das Cd in Gegenwart von 100fachem Überschuß an Cu, Pb und Bi bei einer Cd-Verdünnung von 1:50000 (im Reagensglas 1:150000) nachweisen kann. — *Ausführung.* 10—100 ml der salpeter- oder schwefelsauren Prüflösung mit 0,002—1 g Cd (und anderen Chloriden) werden mit dem $1^1/_2$—2fachen Überschuß an 0,05 m Ni- oder K-Diäthyldithiophosphat gefällt; nach dem Absitzen wird der Niederschlag in einen Filtertiegel filtriert und gewaschen (siehe oben), bis kein Ni mehr mit Dimethylglyoxim nach Zusatz von NH_3 nachzuweisen ist. Dann trocknet man bei 105° C und wägt als $[(C_2H_5O)_2PSS]_2Cd$ (Faktor 0,2328). Der Schmelzpunkt des Niederschlags ist 144° C. — *Zur maßanalytischen Bestimmung* wäscht man den Niederschlag mit wenig Wasser, löst ihn dann vom Filter in 6 n Natronlauge, setzt titrierte Jodlösung zu, säuert nach 5—10 min mit Schwefelsäure schwach an und

titriert den Jodüberschuß mit Thiosulfatlösung zurück. Man nimmt so viel NaOH, daß die Lösung nach dem Jodzusatz an NaOH 0,5—1,5 n ist. 1 Mol Cd-Niederschlag verbraucht 16 J_2 (Oxydation der beiden S-Atome zu Sulfat). Potentiometrisch und amperometrisch läßt sich Cd aus dem Niederschlag nicht gut titrieren, auch die photometrische Bestimmung ist nicht möglich, da der Niederschlag sich zwar in $CHCl_3$ und CCl_4 löst, jedoch erst ab 295 mμ (und tiefer) absorbiert, dabei noch bei ziemlich hoher Konzentration. Es ist allerdings möglich, den Niederschlag in $CHCl_3$ oder CCl_4 mit $CuSO_4$ zur Reaktion zu bringen und das stark gefärbte Cu-Salz zu photometrieren.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 312—318 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonosov-Univ., Moskau. — [2] Busev, A. I., u. M. I. Ivanjutin: Ž. anal. Chim. **13**, 18 (1958); vgl. diese Z. **165**, 445 (1959). A. v. Wilpert

Zur direkten Titration von Quecksilber(II)-chlorid mit Kaliumcyanidlösung empfehlen R. L. Moss, J. McC. Pollock und R. J. Magee[1] Thymolblau als Indicator. — *Ausführung.* Ein aliquoter Teil der etwa 0,1 n Probelösung wird nach Zugabe einiger Tropfen Indicatorlösung mit 0,1 n Kaliumcyanidlösung (die Maßlösung wird gegen Silbernitrat eingestellt) bis zum Äquivalenzpunkt titriert. Der Farbumschlag des Indicators erfolgt von Gelb über Gelbgrün nach Dunkelblau. Die Genauigkeit der Methode ist mit +0,35% angegeben. Bei Verwendung einer schwächeren Maßlösung wird die Indikation verzögert und der positive Fehler dementsprechend größer.

[1] Talanta (London) **1**, 184—185 (1958) Queen's Univ., Belfast (Nordirland). K. Machner

Über die Verflüchtigung von Borsäure im Wasserdampfstrom, in Hinblick auf die analytische *Bestimmung von Bor in Stählen,* berichtet S. Wakamatsu[1]. Der Aufschluß der zu untersuchenden Probe wird sowohl im Erlenmeyer-Kolben unter Verwendung eines Rückflußkühlers als auch in einem Becherglas vorgenommen. Dabei können keine Differenzen im Borgehalt des Aufschlusses festgestellt werden; die entweichenden Dämpfe enthalten kein Bor. Auch beim Einengen borhaltiger Salz-, Schwefel- und Salpetersäure können keinerlei Borverluste festgestellt werden. Verluste treten nur beim Eindampfen bis zur Trockne oder beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure bis zum Rauchen auf. Die Untersuchungen haben ergeben, daß es sich auch hier nicht um eine Verflüchtigung des Bors handelt, sondern eher um die Bildung einer Verbindung, die nicht mehr mit dem Farbreagens reagiert. — Bei der üblichen Borbestimmung in Stählen erübrigt sich daher die Anwendung eines Rückflußkühlers.

[1] Jap. Analyst **7**, 309—313 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Toto Seiko Co. (Japan). H. Zimmer

Über die photometrische Bestimmung von Cer als Peroxydkomplex haben A. K. Babko und O. M. Jeremenko[1] Untersuchungen angestellt. Um den leicht zur Bildung von Trübungen neigenden Cerperoxydkomplex in Lösung zu halten, werden verschiedene Stabilisatoren geprüft. Dabei erweisen sich Glycerin und der Komplexbildner ÄDTA als geeignet. — *Ausführung der Cerbestimmung.* Die Prüflösung mit 0,5—5 mg Ce in Nitrat- oder Chloridform wird mit 2 ml 0,1 n ÄDTA-Lösung und 10 ml Glycerin (1:1) versetzt und mit Ammoniak bis zum schwachen Geruch (oder zur Lackmusbläuung) neutralisiert. Dann setzt man 5 ml Pufferlösung p_H 9 (20 g NH_4Cl und 100 ml konz. NH_3, aufgefüllt zum Liter), und 5 Tr. 10%iger H_2O_2-Lösung hinzu. Nach 5 min füllt man auf 50 ml auf und photometriert nach 20—30 min in 2 cm-Küvette mit Blaufilter gegen Wasser. — Liegt Cer neben anderen Seltenen Erden als Oxalatniederschlag vor, so kann man die Oxalate zwar

verglühen, jedoch löst sich Ce danach schwer auf. Besser ist es, die Oxalate in Schwefelsäure + Persulfat bzw. (noch vorteilhafter) in Salpetersäure + Permanganat aufzulösen (im letzten Fall wird der Permanagantüberschuß mit einigen Tropfen Wasserstoffperoxyd zerstört). Um bei der Fällung der Hydroxyde mit NH_3 das Mn in Lösung zu halten, kann man NH_2OH verwenden. Die photometrische Ce-Bestimmung weist den üblichen Fehler von $\pm 5\%$ auf; in Gegenwart von viel (100 mg) Fe oder Al liegen die Fehler höher (über $\pm 6\%$, maximal sogar bis 20% steigend); infolge von Verlusten an Ce sind die Fehler meist negativ. — *Zur Bestimmung des Cers in Naturstoffen* wird 1 g Probe (0,06—0,3% CeO_2) mit einem Gemisch von Flußsäure und Schwefelsäure zersetzt, der trockene Rückstand wird mit Salzsäure (1:1) erhitzt, am nächsten Tage filtriert (ist er dunkel, so ist die Bearbeitung mit HF + H_2SO_4 zu wiederholen oder der Rückstand mit Soda zu schmelzen). Man dampft die Filtrate ein, fällt die Hydroxyde mit Ammoniak (in Gegenwart von Al mit Natronlauge, um Al in Lösung zu halten), filtriert ohne zu waschen, setzt 2—4 ml 5%iger $CaCl_2$-Lösung und ein gleiches Volum an gesättigter Oxalsäurelösung hinzu und erhitzt fast bis zum Sieden. Unter Verwendung eines Universalindicators setzt man Ammoniak bis p_H 3 hinzu, fällt am nächsten Tage die Oxalate um (die bei hohem Fe- und Al-Gehalt mitgerissenes Fe und Al enthalten); dann filtriert man die Oxalate (Ca-Oxalat dient als Kollektor), wäscht sie mit 1%iger Oxalsäurelösung (4—5mal), löst in Salpetersäure + Permanganat, trennt die Hydroxyde der Seltenen Erden mit NH_3 vom Calcium, löst die Hydroxyde vom Filter in HCl und photometriert die Lösung wie oben.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 206—210 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Ukrainer Geolog. Verwaltung, Kiev (UdSSR). A. v. Wilpert

Thorium. Nach Mitteilung von E. A. Ostroumov[1] läßt sich Thorium bei p_H 4,1 bis 4,2 quantitativ mit einem Gemisch von *Pyridin* und *Pyridinnitrat* von den *Seltenen Erden Y, La, Ce^{3+}, Nd, Pr, Er, Sm und Yb durch eine einmalige Operation trennen*, so daß keine Umfällung erforderlich ist (die man aber bei sehr hohem Gehalt an Seltenen Erden leicht durchführen kann). — Das *Pyridinreagens* wird aus 20 ml überdest. Salpetersäure (D 1,32—1,33; bzw. 15 ml D 1,40), dem gleichen Volum Wasser, 34 ml Pyridin und Auffüllen auf 100 ml bereitet. — *Ausführung.* Die bei der Analyse erhaltenen Oxalate werden durch behutsames Verglühen in Oxyde verwandelt, in Salpetersäure (D 1,5) unter Erwärmen gelöst und unter Zusatz einiger Tropfen Alkohol (um Ce^{4+} in Ce^{3+} überzuführen) zur Trockne verdampft. Man befeuchtet den Rückstand mit HNO_3 und löst ihn in Wasser (so daß nicht über 0,2 g Thoriumoxyd in 100 ml Lösung enthalten sind), setzt 6 g NH_4NO_3 hinzu, erhitzt auf 80° C, neutralisiert tropfenweise mit 10%igem Ammoniak [eine leichte Trübung wird in 5—6 Tr. Salpetersäure (1,4) gelöst], erhitzt zum Sieden und fällt tropfenweise mit 15 ml Pyridinreagens. Nach erneutem Erhitzen zum Sieden läßt man auf dem Wasserbad 30 min absitzen, filtriert und wäscht mit 3%iger NH_4NO_3-Lösung (unter Zusatz von 5 ml Reagens auf je 100 ml Waschflüssigkeit). Der geglühte Thoriumniederschlag enthält im Mittel weniger als 0,1 mg an den obengenannten Seltenen Erden.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 201—205 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.)
A. v. Wilpert

Das papierchromatographische Verhalten von Protactinium(V) in Laufmitteln aus Aceton und Salzsäure ist nach Untersuchungen, die M. Lederer[1] mit radioaktivem Pa^V angestellt hat, sehr stark von der Art und Menge gleichzeitig anwesender vierwertiger Ionen — U^{IV}, V^{IV}, Zr^{IV}, Th^{IV} — abhängig: Bei Anwesenheit dieser Ionen steigt der im aufsteigenden Chromatogramm gemessene R_f-Wert von Pa an. Verf. führt dies auf eine Verdrängung des Protactiniums durch die vierwertigen

Ionen aus der stationären, wäßrigen in die mobile Phase zurück. In diesem Zusammenhang untersucht der Verf. die Abhängigkeit der R_f-Werte zahlreicher Kationen — Pa^V, U^{IV}, Th^{IV}, Zr^{IV}, Ti^{IV}, V^{IV}, Ni^{II}, Mn^{II}, Co^{II}, Cu^{II}, Be^{II}, Sr^{II}, Ba^{II}, Al^{III}, Mo^{VI} — sowie anderer Ionen (SeO_3^{2-}, TeO_3^{2-}, UO_2^{2+}) vom Salzsäuregehalt der verwendeten Laufmittel aus Aceton, Wasser und Chlorwasserstoff. Bei der Auswertung dieser Messungen gelangt der Verf. mit Hilfe gewisser Annahmen über die bevorzugte Richtung der Verteilung der möglichen Aquo- und Chlorokomplexe zu einer linearen Beziehung zwischen dem R_M-Wert [$R_M = \log (1/R_f - 1)$] und der Chloridionenkonzentration, [$-p_K = R_M + 2\,x\,p\,Cl^- + K$ (K = Konstante; x = Wertigkeit)], die einerseits Aussagen über die entstehenden Komplexe, andererseits die Vorauswahl trennwirksamer Laufmittel ermöglicht.

[1] J. Chromatogr. (Amsterdam) **1**, 172—178 (1958). Lab., Inst. Radium. Paris (Frankreich). H. Hartkamp

Über die Mikromethoden zur Bestimmung der aktiven und inaktiven Kieselsäure haben J. González-Carreró und O. Carballido-Ramallo[1] Untersuchungen angestellt. Sie berichten darüber ausführlich. Während bei den meisten Bestimmungsmethoden die gesamte Kieselsäure erfaßt wird, ergibt z. B. das colorimetrische Molybdatverfahren nur die sogenannte „aktive" Kieselsäure, die mit der Gesamtkieselsäure im Gleichgewicht steht. Da das Gleichgewicht leicht verschiebbar ist, liefern die Bestimmungen oft stark streuende Werte. Verff. untersuchen die Einflüsse der verschiedenen Variablen (Konzentration, Zeit, Temperatur, p_H-Wert usw.) auf das Gleichgewicht. In Zusammenhang damit werden insbesondere die Bestimmungsmethoden besprochen, die auf der Fällung der organischen Silicomolybdate mit Pyramidon, Oxin, Hexamethylentetramin oder Chinolin beruhen. Diese Methoden lassen eine Lösung des Problems der Bestimmung der aktiven Kieselsäure erhoffen. Die Bereiche und die Bedingungen für die experimentelle Anwendung der Verfahren werden behandelt.

[1] An. Real. Soc. españ. Física. Quím., Ser. B., **54**, 191—208 (1958). Univ. Santiago de Compostela (Spanien). Irmgard Pfitzer

Zirkonium. I. P. Alimarin und V. S. Sotnikov[1] berichten über die Eignung der Reagentien *Ammoniumbenzolseleninat* (ABS), $C_6H_7SeO_2NH_4$, und *Ammoniumnaphthalinseleninat* (ANS), $C_{10}H_7SeO_2NH_4$, zur Bestimmung des Zirkoniums und seiner Trennung von anderen Elementen. Beide Reagentien geben mit Zirkoniumsalz in stark saurer Lösung weiße amorphe Niederschläge bei den Verdünnungsgrenzen 1:1000000 für das erste und 1:1500000 für das zweite Reagens. Die Zusammensetzung der Niederschläge liegt nahe bei $ZrO(RSeO_2)_2$, jedoch sind die in dieser Form nicht gut wägbar, man muß sie verglühen und das Zr als ZrO_2 wägen. Man fällt in 1 n salz- oder salpetersaurer Lösung mit 0,7%iger ABS- bzw. 0,5%iger ANS-Lösung (in schwefelsaurer Lösung sollen die Fällungsreagentien konzentrierter genommen werden, da sich sonst das komplexe Anion $[ZrO(SO_4)_2]^{2-}$ bildet). — In Gegenwart von Al, Be, Fe^{3+} und Seltenen Erden erfolgt die Fällung glatt, da nur Eisen mit den Reagentien einen Niederschlag bildet, der sich aber in der Säure leicht löst, während die anderen Ionen gar nicht ausfallen. Nur bei Gegenwart großer Mengen der Elemente muß man die Zirkoniumfällung wiederholen, um einen reinen Zirkoniumniederschlag zu erhalten. Zinn muß mit H_2S vorher abgeschieden werden. Ti, Nb und Ta werden durch H_2O_2 in Komplexe übergeführt: man setzt zur Prüflösung 5 ml 30%iges Wasserstoffperoxyd und 1 ml 5—10 n Salzsäure, verdünnt auf 100 ml und fällt mit ABS oder ANS. Liegen die Oxyde von Zr, Ti, Ta, Nb vor, so schmelzt man mit dem 10—12fachen Überschuß an Kaliumpyrosulfat, löst in 3—5 ml Perhydrol, 1—2 ml Schwefelsäure (1:1) und

40—50 ml Wasser, verdünnt auf 100 ml und fällt (bei großen Ti-Mengen ist die Fällung zu wiederholen), indem man den Niederschlag in 5 ml konz. Salpetersäure löst, die Lösung auf 100 ml verdünnt und nochmals fällt. — Man kann das Zr als Kollektor für kleine Mengen Ti, Nb und Ta verwenden, die bei der Fällung mit ABS oder ANS mitgefällt und nach Schmelzen mit K-Pyrosulfat mit H_2O_2 (Ti), Rhodanid (Nb) oder Pyrogallolcarbonsäure (Nb, Ta) nachgewiesen werden. — Die vorgeschlagenen Reagentien (ABS und ANS) ermöglichen die Bestimmung von Zr in *Stahl* und *Eudialit*. Der absolute Fehler übersteigt bei einem Zr-Gehalt von 2—10% nicht ± 0,01%.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 332—336 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Lomonosov-Univ., Moskau (UdSSR). A. v. Wilpert

Kondensierte Phosphate ($NaPO_3$—$Na_5P_3O_{10}$) können nach G. Hashizume, Y. Hagino und M. Kobayashi[1] mit dem Röntgen-Diffraktometer (mit Geiger-Zählrohr) quantitativ bestimmt werden. Industrielle Produkte kondensierter Phosphate enthalten mehr oder weniger amorphe Anteile. Sie werden vorher und nach Behandlung bei 500—550° C auf $NaPO_3$ und $Na_5P_3O_{10}$ untersucht. Dadurch ist eine Charakterisierung der handelsüblichen Produkte möglich. Für $NaPO_3$ genügt zur vollständigen Kristallisation eine Stunde Erhitzung, während $Na_5P_3O_{10}$ mehr als zwei Stunden erhitzt werden muß. $CaSO_4 \cdot {}^1/_2\,H_2O$ dient für beide Phosphate als innerer Standard. Die Eichgeraden verlaufen linear; die relative Standardabweichung beträgt etwa 5%.

[1] Jap. Analyst **7**, 287—292 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Köbe Univ. (Japan). H. Specker

Über die quantitative Trennung von Wismut, Blei und Cadmium vom Quecksilber sowie von Wismut und Quecksilber vom Indium berichtet G. B. S. Salaria[1]. Die genannten Elemente können unter geeigneten Reaktionsbedingungen als Sulfide voneinander getrennt und anschließend gewichtsanalytisch bestimmt werden. — *Arbeitsweise.* Zur *Trennung von Quecksilber und Wismut* wird ein aliquoter Teil der Probelösung (mit 80—100 mg Hg und 83—105 mg Bi) mit Ammoniak versetzt, bis eine leichte Trübung zu beobachten ist. Man gibt dann 50—70 ml 2 n Natriumsulfidlösung zu, versetzt mit 12 n Salzsäure (die Lösung soll jetzt etwa 6 n salzsauer sein) und erhitzt zum Sieden. Dabei löst sich das ausgeflockte Wismutsulfid, während das Quecksilber quantitativ niedergeschlagen wird. Der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert (Glasfiltertiegel), 4—5 mal mit je 5—10 ml heißer 6 n Salzsäure, danach mit Wasser, Alkohol und Äther sorgfältig gewaschen und bei 105° C bis zur Gewichtskonstanz (1 Std) getrocknet. Das beschriebene Verfahren eignet sich auch zur *Abtrennung des Quecksilbers (74—187 mg) von 60—150 mg Blei oder 52—131 mg Cadmium.* Blei und Cadmium können im Filtrat der Quecksilberfällung nach bereits früher angegebenen Methoden[2] bestimmt werden, es wird jedoch empfohlen, sowohl Wismut als auch Blei und Cadmium in einer getrennten Einwaage gemeinsam mit dem Quecksilber auszufällen (Summe der Sulfide) und eine Differenzbestimmung durchzuführen. — *Summe Quecksilber und Wismut.* Man versetzt einen aliquoten Teil der Probelösung mit Ammoniak, bis eine leichte Trübung zu beobachten ist, gibt dann 50—70 ml 2 n Natriumsulfidlösung und 10—15 g Ammoniumacetat zu und schüttelt etwa 1 min, bis die Fällung vollständig ist. Der Niederschlag wird abfiltriert, sehr sorgfältig mit Wasser, dann mit Alkohol und Äther gewaschen und 1 Std bei 105° C getrocknet. — *Summe Quecksilber und Blei oder Cadmium.* Die Probelösung wird mit Ammoniak (D 0,88) neutralisiert, mit 45—70 ml 2 n Na_2S-Lösung versetzt, mit 6 n Essigsäure angesäuert (die Lösung soll jetzt etwa 3 n essigsauer sein) und zum Sieden erhitzt. Der erhaltene

Niederschlag wird entweder (PbS + HgS) nach geeigneter Vorbehandlung[3] 30 min im Vakuum getrocknet oder (CdS + HgS) nacheinander mit 3 n heißer Essigsäure, Alkohol und Äther gewaschen und 1 Std bei 105° C getrocknet. — Zur *Trennung des Indiums (20—25 bzw. 23—30 mg) von 80—102 mg Quecksilber oder 39—49 mg Wismut* wird die Probelösung mit Ammoniak neutralisiert. Man gibt noch etwas Ammoniak im Überschuß zu, versetzt mit 25—35 ml 2 n Na_2S-Lösung und 3 n Salzsäure, bis die Lösung etwa 1 n salzsauer ist, und filtriert. Der Niederschlag (HgS oder Bi_2S_3) wird mit 1 n Salzsäure gewaschen und nach weiterer Behandlung ausgewogen. Das Filtrat wird zur Indiumbestimmung auf 25 ml eingeengt und mit konz. Ammoniak neutralisiert. Die heiße Lösung wird dann im Eisbad gekühlt, zur Fällung des Indiums mit 15—25 ml 2 n Na_2S-Lösung versetzt und mit 6 n Essigsäure angesäuert (die Lösung soll jetzt etwa 3 n essigsauer sein). Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen, 1 Std bei 105° C getrocknet und als In_2S_3 ausgewogen. — Die Genauigkeit der beschriebenen Trennungsmethoden beträgt einige Zehntelprozente.

[1] Anal. chim. Acta (Amsterdam) **19**, 247—248 (1958). Univ. Allahabad (Indien). — [2] Salaria, G. B. S.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **17**, 392 (1957); **18**, 520 (1958); vgl. diese Z. **162**, 204 (1958); **166**, 128 (1959). — [3] Taimni, I. K., u. G. B. S. Salaria: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **11**, 54 (1954); vgl. diese Z. **145**, 34 (1955). — [4] Salaria, G. B. S.: Anal. chim. Acta (Amsterdam) **15**, 514 (1956); vgl. diese Z. **157**, 448 (1957). K. Machner

Über die Trennung von Niob und Tantal mit *Phenylarsonsäure* und *organischen Hydroxamsäuren* berichten A. K. Majumdar und A. K. Mukherjee[1]. *Salicylhydroxamsäure* fällt in Gegenwart von Tartrat beide Elemente, wobei die Säurekonzentration von 10 Vol-% Schwefelsäure bis zu schwach sauren Lösungen von p_H 6,4 variieren kann. Unter Zusatz von Oxalat fällt Tantal wie in tartrathaltigen Lösungen, während Niob erst ab p_H 4,9 fällt, In Gegenwart von Citrat kann der Fällungsbereich nur bis p_H 3,0 ausgedehnt werden. — *Cinnamylhydroxamsäure* verhält sich ähnlich. Hier fallen beide Elemente in Anwesenheit von Oxalat bis p_H 6,5, von Tartrat bis p_H 8,5, während in citrathaltiger Lösung Tantal nur bis p_H 2,0 und Niob bis p_H 2,8 fällt. — Benzohydroxamsäure und Phenylacetylhydroxamsäure geben mit Niob und Tantal keine Niederschläge. — *Phenylarsonsäure* fällt Tantal in Gegenwart von Ammoniumoxalat bei Säurekonzentrationen von 10 Vol-% Schwefelsäure bis zu Lösungen von p_H 5,8. Niob fällt quantitativ erst bei $p_H > 4{,}8$. Beide Elemente können getrennt werden, wenn man Tantal in einer 5 Vol-% Schwefelsäure enthaltenden Lösung mit dem Reagens fällt. Im Filtrat kann Niob durch Einstellen von p_H 5 mit Ammoniumacetat gefällt werden. Wenn das Verhältnis von Tantal und Niob größer als 1:2 ist, muß Tantal doppelt gefällt werden. Wenn Ammoniumacetat in mehr als 25fachem Überschuß gegenüber Tantal vorliegt, ist die Fällung nicht quantitativ. In Gegenwart von ÄDTA bei p_H 3,0 kann Tantal von den meisten Ionen abgetrennt werden; störend wirken dabei Titan, Zirkonium, Blei, Barium und Strontium.

[1] Naturwissenschaften **45**, 239—240 (1958) Jadavpur Univ., Calcutta (Indien). H. Zimmer

Die photometrische Molybdänbestimmung von F. Will III und J. H. Yoe[1] haben D. A. Otterson und J. W. Graab[2] durch Zusatz von *Citronensäure* so modifiziert, daß die *Molybdän*bestimmung auch in Gegenwart von 500 µg Wolfram, 5000 µg Niob, Tantal, Zirkonium und 200 µg Titan möglich ist. — *Ausführung.* Zu einem aliquoten Teil der Untersuchungslösung mit 1—20 mg Mo in einem 25 ml-Meßkolben gibt man 5 ml 2,5%ige Citronensäurelösung, stumpft die Säure mit verdünnter Natronlauge oder mit gesätt. Natriumacetatlösung ab (bei hydrolysierenden

Begleitstoffen z. B. Niob, ist die Verwendung von Natriumacetatlösung notwendig), bringt den p_H-Wert mit 1 n Natriumacetatlösungen auf 4, versetzt mit 5 ml Pufferlösung (50 ml 1 n Natriumacetatlösung + 35 ml 1 n Salzsäurelösung im Volumen von 250 ml), 5 ml 2%iger Kaliumchloratlösung und 1 ml Ammoniummercaptoacetatlösung (10%ige Mercaptoessigsäure mit Ammoniak neutralisiert) und füllt zur Marke auf. Man photometriert nach 30 min bei 365 mμ.

[1] Analyt. chemistry **25**, 1363 (1953); vgl. diese Z. **145**, 225 (1955). — [2] Analyt. Chemistry **30**, 1282—1284 (1958). Nation. Advisory Comm. f. Aeronautics, Cleveland, Ohio, (USA). Klaus Brodersen

Zur gravimetrischen Bestimmung von Wolfram schlägt J. Zato[1] die Fällung mit der Leukobase des Malachitgrüns vor. Es entsteht ein Niederschlag der Zusammensetzung $5\,WO_3 \cdot C_{23}H_{26}N_2 \cdot x\,H_2O$, der bei 700° C verglüht wird. Die Löslichkeit des Niederschlages entspricht $1{,}5 \cdot 10^{-3}$ mg WO_3/ml. — *Ausführung.* Man versetzt die Probelösung, nachdem man 4 n Salzsäure bis zum Umschlag von Methylorange zugegeben hat, in der Hitze mit 3%iger Reagenslösung, läßt abkühlen und filtriert durch eine Porzellanfritte. Der Niederschlag wird 5mal mit einigen Millilitern Waschlösung (0,05%ige Reagenslösung) gewaschen und im elektrischen Ofen bei 700° C verglüht. — Ein bis zu 20%iger NaCl-Gehalt der Lösung beeinträchtigt die Analysenergebnisse nicht. Molybdän und Phosphorsäure stören die Bestimmung, Kieselsäure in Mengen bis 20% des WO_3-Gehaltes hat keinen merklichen Einfluß auf die Analysenergebnisse.

[1] Inform. Quím. analít. **12**, 68—75 (1958). Univ. Lab. José Antonio Girón, Gijón (Spanien). Irmgard Pfitzer

Über Methoden zum Nachweis und zur Bestimmung von Kobalt gibt W. J. Williams[1] einen ausführlichen Überblick mit 180 Literaturhinweisen. Besondere Beachtungen finden dabei die Entwicklungen der letzten zehn Jahre.

[1] Talanta (London) **1**, 88—104 (1958). Royal Holloway College, Englefield Green, Surrey (England). K. Machner

Zur papierchromatographischen Trennung und nachfolgenden photometrischen Bestimmung kleiner Mengen Kobalt (2,5—10 μg), Nickel (2,5—10 μg), Kupfer (25—100 μg) und Zink (25—100 μg) empfehlen W. J. Frierson, D. A. Rearick und J. H. Yoe[1] folgende *Arbeitsweise.* Die mit einer Mikropipette aufgebrachte, genau abgemessene Probenlösung (10—40 μl) wird auf säuregewaschenem Whatman-Papier Nr. 3 (2,5 × 45 cm) im absteigenden Verfahren gleichzeitig mit einer Leitprobe mit einem Laufmittel aus Butanol, Wasser und konz. Salzsäure (60 + 11 + 5) chromatographiert. Nach einer Laufzeit von 17—22 Std (Durchlaufchromatogramm) befindet sich das Zink in den unteren 8 cm des Papieres; Co, Ni und Cu bleiben im oberen Drittel. Nach dem Trocknen der Papiere wird die Lage des Zinkflecks im Leitchromatogramm durch Besprühen mit 0,01%iger Dithizonlösung ermittelt. Der entsprechende Teil des Hauptchromatogramms (8 cm) wird abgeschnitten und mit 0,1 n Salzsäure absteigend im Durchlaufverfahren bis zu einem Eluatvolumen von 1—2 ml eluiert. — Der Rest des Hauptchromatogramms wird nach vollständiger Trocknung 5 Std lang mit einem Laufmittel aus Aceton, 3-Methylbutanon-2 und 6 n Salzsäure (25 + 21 + 3) chromatographiert, und zwar wiederum als Durchlaufchromatogramm, bis das Kupfer nahe der unteren Papierkante angelangt ist. Das Kobalt liegt etwa in der Mitte, das Nickel nahe der Startlinie; die genauen Fleckenlagen werden im Leitchromatogramm durch Besprühen mit ammoniakalischer Rubeanwasserstofflösung ermittelt. Die entsprechenden Teile des Hauptchromatogramms werden, wie beim Zink angegeben, eluiert. In

der Probe vorhandenes Chrom(III) und Eisen(III) stören nicht; ihre Flecken liegen zwischen denen von Zink und Kupfer, so daß sie beim zweiten Lauf vom Papier abtropfen. Bei Anwesenheit von Mangan wird der Kupferfleck nach dem zweiten Lauf abgeschnitten, dann wird noch einmal mit dem zweiten Laufmittel chromatographiert, bis das Kobalt am unteren Rande des Papieres angelangt ist. Dabei wird das Mangan genügend scharf vom Nickel getrennt. — Das *Kobalt* wird mit 2-Nitroso-1-naphthol bestimmt. Das mit 0,5 ml Citronensäurelösung (55 g/250 ml) versetzte Eluat wird mit Ammoniak neutralisiert, mit einem Tropfen 6 n Salzsäure angesäuert und nach Zusatz von 1 ml einer 0,05%igen, 0,005 n natronalkalischen Lösung von 2-Nitroso-1-naphthol und Verdünnen auf 10 ml mit genau 5,0 ml Isoamylalkohol extrahiert (10 sec). Man gibt dann 5 Tr. konz. Ammoniak hinzu und schüttelt, um den Reagensüberschuß aus der organischen Phase zu entfernen, läßt absitzen (5 min) und mißt die Extinktion der abgetrennten organischen Phase bei 550 μm gegen eine Blindprobe. — Zur Bestimmung *des Nickels* wird das mit 0,5 ml Citronensäurelösung versetzte Eluat mit Ammoniak auf p_H 9,5 gestellt und nach Zusatz von 2 ml einer 0,2%igen Lösung von Natriumdiäthyldithiocarbaminat und Verdünnen auf 10 ml mit genau 6,0 ml Isoamylalkohol 1,5 min lang geschüttelt. Nach genügendem Absitzen (30 min) wird die Extinktion der organischen Phase bei 325 mμ gemessen. — *Kupfer und Zink* werden in folgender Weise mit Zincon (2-Carboxy-2′-hydroxy-5′-sulfoformazylbenzol) bestimmt: Die Eluate werden in 50 ml-Kolben mit 20 ml Borsäure-Borax-Pufferlösung ($p_H \approx 9$) und mit 3 ml einer 0,13%igen, 0,02 n natronalkalischen Zinconlösung versetzt, nach Einstellen des p_H-Wertes auf 8,5—9,5 bis zur Marke verdünnt und bei 620 mμ gegen Blindlösungen photometriert. — Die Blindwerte der gewaschenen chromatographischen Papiere sind vernachlässigbar gering. Elution und photometrische Bestimmungen sind gut reproduzierbar. Die Bestimmungsfehler liegen bei 1—3%.

[1] Analyst. Chemistry **30**, 468—471 (1958). Agnes Scott College, Decatur, Ga. und Univ. Charlottesville, Va. (USA). H. Hartkamp

Über die spektralphotometrische Bestimmung von Nickel durch Extraktion des Nickeldimethylglyoximats mit Chloroform berichten H. Kitagawa und N. Shibata[1]. Die günstigsten p_H-Werte für die Extraktion liegen bei p_H 5—9. Die Stabilität des Komplexes in Chloroform ist sehr gut. Die Messung der Absorption des Komplexes erfolgt bei 370—380 mμ. In Gegenwart von 0,20 mg Nickel *stören* mehr als *0,2 mg Cu, 5 mg Co, 20 mg Cr* sowie *100 mg Mn*, während jeweils 500 mg Al, Bi, Cd, Fe, Mo, Zn, Sn, Sb, Ti, V und W ohne Einfluß auf die Bestimmung sind. Die Störung durch Kupfer kann reduziert werden, indem man den Extrakt mit Dimethylglyoxim enthaltender Ammoniumacetat-Ammoniakpufferlösung behandelt. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung von Nickel in Eisen- und Nichteisenmetallen.

[1] Jap. Analyst **7**, 284—287 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Hitachi Central Res. Lab. (Japan). H. Zimmer

Platinmetalle. *Zur Trennung der Platinmetalle durch Ionenaustausch*[1] haben S. S. Berman und W. A. E. McBryde[2] Verteilungskoeffizienten in salzsauren Lösungen gemessen und unter anderem gefunden, daß Platin(IV) und Iridium(IV) bei allen Konzentrationen von einem Anionenaustauscher stark adsorbiert werden, während dies für Palladium(II) nur für niedrige Säurekonzentrationen gilt. Ir^{III} und besonders Ru und Rh werden auch in schwach salzsaurer Lösung nur wenig adsorbiert. Auf Grund dieser und anderer Beobachtungen beschreiben Verff. mehrere Trennungsoperationen. Es wird Amberlite IRA-400 (analytical grade, < 100 mesh) in gewöhnlichen Säulen von 10 bzw. 5 mm Innendurchmesser und

verschiedener Höhe benutzt. Die Durchlaufgeschwindigkeit beträgt immer etwa 50 ml/Std. Die Mengen an Platinmetallen liegen bei etwa 500 μg. Zur *Elution* dienen 2 m Salzsäure(I), 9 m Salzsäure(II), 12 m Salzsäure(III), 2,4 m Perchlorsäure(IV). - *Trennung von Palladium und Platin.* Mischungen von Lösungen der Metalle als Chloropalladat(II) und Chloroplatinat(IV) werden mit 6 mg Natriumchlorid zur Trockene gedampft. Die Lösung des Rückstandes in 2 ml Wasser wird auf die Säule gebracht. Bei einer Austauscherschicht von 2,5 cm (große Säule) bzw. 3 cm (kleine Säule) wird das Palladium durch 100 ml III bzw. 60 ml II und dann das Platin durch 90 ml bzw. 75 ml IV eluiert. — *Trennung von Rhodium und Palladium.* Der Austauscher in der kleinen Säule mit 3 cm hoher Schicht wird zuerst mit 10 ml I behandelt. Die Lösung der Metalle als Chlorosalze wird, wie zuvor erwähnt, hergestellt und auf den Austauscher gegeben. Man eluiert mit 50 ml I das Rhodium und dann mit 50 ml II das Palladium. Während des Eluierens des Rhodiums verschiebt sich das Band des adsorbierten Palladiums zum Auslauf hin, so daß man auch mit 40 ml II auskommen kann. — *Trennung von Iridium und Palladium.* Auf die große Säule wird die Lösung der Metalle gegeben, nachdem zuvor das Iridium durch 1%ige Hydroxylammoniumchloridlösung zur 3wertigen Stufe reduziert worden ist. Durch 90 ml I wird das Iridium abgelöst und dann das Palladium durch 100 ml III. — Die *Trennung von Rhodium, Palladium und Platin* wird im kleinen 3 cm-Bett, das zuvor mit 10 ml I behandelt ist, ausgeführt. Die Lösung der Metalle wird mit 6 mg Natriumchlorid eingedampft und der Rückstand in 2 ml I gelöst. Man eluiert mit 50 ml I das Rhodium, dann mit 50 ml II das Palladium und endlich mit 70 ml IV das Platin. — *Trennung von Rhodium, Iridium und Palladium.* Hierzu ist eine 2fache Austauscherbehandlung nötig. Die Lösung wird wie üblich bereitet und das Iridium durch Hydroxylamin reduziert. In der kleinen Säule wird das 3 cm-Bett mit 10 ml I vorbehandelt. Rhodium *und* Iridium werden durch 80 ml I eluiert, dann das Palladium durch 50 ml II. Die Durchläufe mit Rhodium und Iridium werden eingedampft. Die Lösung des Rückstandes in 2 ml 0.8 m Salzsäure wird mit 0,001 m Cer(IV)-sulfatlösung versetzt (siehe das folgende Referat) und auf die Säule gebracht, die mit der Cersulfatlösung vorbehandelt ist. Dann wird die Trennung des Rhodiums und Iridiums durchgeführt (siehe das folgende Referat). — Die *Trennung von Rhodium, Iridium und Platin* wird wie die voranstehende ausgeführt, nur wird das Platin durch 75 ml IV eluiert. — Die *Trennung von Rhodium, Iridium, Palladium und Platin* unter den zuvor angegebenen Bedingungen gelang nur für die 3 erstgenannten Metalle, während bei Platin Verluste bis zu 25% auftraten. Wahrscheinlich war das Platin teilweise durch Hydroxylamin zum 2wertigen Metall reduziert worden, und als solches folgt es dem Palladium. Wenn man die „Palladiumfraktion" für sich allein einer zweiten Trennung nach der oben angegebenen Vorschrift unterwirft, so werden auch für Platin richtige Werte aus den beiden Fraktionen erhalten. — Um alle 4 Metalle zu bestimmen, kann man auch eine hydrolytische Abtrennung der 3 ersten vom Platin ausführen. Dann löst man die Oxydhydrate des Rhodiums, Iridiums und Palladiums in Salzsäure und führt die Trennung der 3 Metalle durch das hier beschriebene Anionenaustauscherverfahren aus. Bei Vorliegen von Mikromengen an Platinmetallen setzt man der Probelösung 5 mg Cer(IV)-sulfat als Träger zu. Die Lösung wird aufgekocht und mit 5 ml einer filtrierten Natriumbromatlösung versetzt. Dann wird filtrierte 10%ige Natriumhydrogencarbonatlösung bis zum Auftreten eines bleibenden Niederschlages zugesetzt. Nun werden noch einmal 5 ml Natriumbromatlösung und dann Hydrogencarbonatlösung zugefügt, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermehrt. Nach nochmaliger Zugabe von 5 ml Bromatlösung wird die Mischung 10 min lang gekocht und dann abgekühlt. Man filtriert den abgesetzten Niederschlag durch eine Porzellanfritte mittlerer Porengröße und wäscht ihn mit

0,1 m Natriumchloridlösung. In dem zwecks Zerstörung des Bromates mit Salzsäure aufgekochten Filtrat wird das Platin ermittelt. Es wird vollständig wiedergefunden. Der Oxydniederschlag wird in konz. Salzsäure gelöst und der Austauschertrennung unterworfen. Alle 3 Metalle werden richtig gefunden.

Zur Trennung von Rhodium und Iridium durch Ionenaustausch teilen S. S. Berman und W. A. E. McBryde[3] ein Verfahren mit, das einfacher und schneller ausführbar ist als ein früher[4] veröffentlichtes. Es beruht auf der unterschiedlichen Affinität des Iridiums(IV) und des Rhodiums(III) gegen einen Anionenaustauscher in salzsaurer Lösung. Wichtig ist die Aufrechterhaltung der 4wertigen Stufe des Iridiums gegenüber dem reduzierenden Einfluß des Austauscherharzes, was durch Cer(IV)-sulfat erreicht wird. Um Iridium quantitativ zu eluieren, wird das Harz nach Soxhlet mit 6 m Salzsäure extrahiert. — Der Anionenaustauscher Amberlite IRA-400 (analytical grade) wird durch 2 n Salzsäure in die Chloridform verwandelt, und hierbei werden gleich Verunreinigungen abgeschlämmt. Nach dem Trocknen bei 110° C wird er gemahlen und es werden 2 Fraktionen mit der mesh-Größe 70—100 bzw. < 100 gesammelt. Die feinen Anteile werden abgeschlämmt und die Austauscher unter 2 m Salzsäure aufbewahrt. — *Trennung von Rhodium und Iridium.* Die Lösung der Chlorokomplexe mit etwa je 500 μg Metall wird mit etwas konz. Salzsäure und 6 mg Natriumchlorid zur Trockne eingedampft. Die Lösung des Rückstandes in 2 ml 0,8 m Salzsäure wird auf die Säule gebracht. Die Austauscherschicht von 1,5 cm Höhe und 5 mm Durchmesser wird zuvor mit 10 ml Wasser gewaschen und dann mit 10 ml einer Lösung von Cer(IV)-sulfat behandelt (1 ml 0,1 m Cer(IV)-sulfatlösung wird zu 100 ml 0,8 m Salzsäure gegeben). Man läßt die Lösung des Rhodiums und Iridiums mit einer Geschwindigkeit von 50 ml/Std durchlaufen und wäscht das Lösungsgefäß mit der sauren Cerlösung nach. Das Rhodium wird nun mit 90 ml der Cerlösung eluiert. Es kann in dieser Lösung mit Zinn(II)-chlorid colorimetrisch bestimmt werden, wobei das anwesende Cer nicht stört, wenn geeignete Vergleichslösungen verfügbar sind. Andernfalls wird das Cer durch einen Kationenaustauscher abgetrennt. Die Rhodiumlösung wird fast zur Trockene eingedampft und zur spektralphotometrischen Messung bei 470 mμ mit 2 n Salzsäure aufgenommen. Zur Gewinnung des Iridiums wird der obere Teil der Glassäule entfernt. Dann wird die Säule umgedreht und die Austauscherschicht samt dem Glaswollepropfen, der sie trägt, mittels eines Glasstabes in eine kleine Extraktionsvorrichtung geschoben. Diese wird aus einem Reagensgas hergestellt, in dessen Boden ein kleines Loch geblasen wird, das mit ein wenig Glaswolle verstopft wird, so daß wohl Flüssigkeit nicht aber die Austauscherkörner hindurchtreten können. Das passend abgeschnittene Reagensglas mit dem mit Iridium beladenen Austauscher wird in einen Mikro-Soxhlet-Apparat eingesetzt und $^1/_2$ Std lang mit 6 m Salzsäure extrahiert, wozu 15 ml in den Kolben des Soxhlet-Gerätes eingefüllt werden. Der hellbraune Extrakt wird fast zur Trockene eingedampft und das Iridium colorimetrisch nach S. S. Berman und W. A. E. McBryde[5] bestimmt. Für beide Metalle in Mengen von je etwa 500 bzw. 50 μg werden gute Ergebnisse erzielt.

[1] Vgl. auch McNevin, W. M., u. E. S. McKay: Analyt. Chemistry **29**, 1220 (1957); vgl. diese Z. **161**, 132 (1958). — [2] Canad. J. Chem. **36**, 835—844 (1958). Univ. Toronto (Canada). — [3] Canad. J. Chem. **36**, 845—852 (1958). — [4] Cluett, M. L., S. S. Berman u. W. A. E. McBryde: Analyst (London) **80**, 204 (1955); vgl. diese Z. **150**, 380 (1956). — [5] Berman, S. S., u. W. A. E. McBryde: Analyst (London) **81**, 566 (1956); vgl. diese Z. **157**, 282 (1957). R. Klement

IV. Spezielle analytische Methoden

2. Analyse von Materialien der Industrie, des Handels und der Landwirtschaft

Atmosphärische Luft. PH. W. WEST, B. SEN und N. A. GIBSON[1] haben *zur Analyse der Luftverunreinigungen* die Adsorption an Aktivkohle und die anschließende gaschromatopraphische Trennung der so angereicherten Substanzen am geeignetsten befunden. — *Arbeitsweise.* Je 20 l Luft werden mit einer Durchflußgeschwindigkeit von 0,5 l/min durch ein U-Rohr (Borsilicatglas, 4 mm Außendurchmesser) mit 0,2 g hochaktiver Kohle (Burell, 30—60 mesh) geleitet. Das U-Rohr wird während des Durchleitens der Luft im Eisbad gekühlt. Danach wird das U-Rohr an den Gaschromatographen angeschlossen, wobei zwischen Gasdosierungspipette und U-Rohr ein mit Magnesiumperchlorat gefülltes Rohr geschaltet wird. Zur Desorption der Gase wird nun das U-Rohr auf 200° C, das mit Magnesiumperchlorat gefüllte Rohr auf 100° C erhitzt. Mit dem Trägergas Helium werden die Gase in die Trennsäule gespült. Wasser, welches unter den angegebenen Bedingungen die Trennung stört, wird von dem Magnesiumperchlorat gebunden. Verschiedene in der Gaschromatographie gebräuchliche flüssige Phasen (z. B. Carbowax, Paraffinöl, Dinonylphthalat) werden in den Trennsäulen verwendet. — Die Methode wird an künstlich hergestellten Luftverunreinigungen ausprobiert und zur *Auftrennung der Auspuffgase von Automobilen* angewandt. — 1—50 ppm an Verunreinigungen sind nachweisbar.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1390—1397 (1958). Coates Chem. Labs., Univ. Baton Rouge, La. (USA). E. BAYER

L. A. MOCHOV und V. S. CHALTURIN[1] beschreiben im Zusammenhang mit früheren Arbeiten[2] ein *Schnellverfahren zur Bestimmung der Stickoxyde in der Luft mit Hilfe von Indicatorröhren.* Zur Herstellung der Füllung vermischt man 0,5 g Silicagel mit 0,2 ml einer gesättigten alkoholischen Lösung von salzsaurem Benzidin so lange, bis das Silicagel trocken aussieht, dann setzt man 0,1 ml alkoholische 5%ige β-Naphthollösung zu, mischt, bis das Gemisch wieder streut, und vermengt schließlich mit 0,1 ml 0,1%iger $NiCl_2$-Lösung bis wieder zum trockenen Aussehen. (Mit der Füllung reagieren Stickoxyde unter Azofarbstoffbildung, indem Benzidin diazotiert wird und mit β-Naphthol kuppelt. Das Nickelsalz dient als Katalysator). Das fertige Gel wird in Glasröhrchen in 2 mm langer Schicht zwischen je 3 mm lange Quarzsandschichten eingefüllt. Die Röhrchen werden zugeschmolzen aufbewahrt. Zur Prüfung öffnet man das Röhrchen, leitet 100 ml der zu prüfenden Luft in 30 sec hindurch und vergleicht die Intensität der erhaltenen Rotfärbung mit Vergleichsröhrchen, die man auf diesselbe Art hergestellt hat und durch welche man je 100 ml Luft mit Gehalten von 0,0005—0,1 mg Stickoxyden im Liter hindurchgeleitet hat. Die Indicatortönungen können mit Farben auf Papier nachgemalt werden. Ozon, H_2S, CS_2, HCl-, Äther- und Alkoholdämpfe bewirken keine Färbung der Indicatorschicht. Die Schicht bleibt weiß. Die Empfindlichkeit des Indicators beträgt 0,0005 mg Stickoxyde/Liter, der Fehler $\pm 3{,}5\%$ der gemessenen Menge.

[1] Laborat. Delo **4**, H. 2, 26—27 (1958) [Russisch]. — [2] MOCHOV, L. A., u. A. V. DEMIDOV: Laborat. Delo **1957**, H. 1, 48; vgl. diese Z. **158**, 47 (1957). A. v. WILPERT

Über die Bestimmung von Wasserdampf in Stickstoff berichten H. W. LINDE und L. B. ROGERS[1]. Das zu untersuchende Gas wird über Calciumhydrid geleitet und der freiwerdende Wasserstoff durch Messung der Wärmeleitfähigkeit bestimmt. Das Gas strömt mit etwa 20 ml/min über das in ein Glasrohr von 12×180 mm gefüllte Hydrid. Die Leitfähigkeitsmessung erfolgt mit einer Wheatstone-Brücke und

einem Thermistor, dessen Widerstand 500 Ohm beträgt. Die Temperatur der Meßzelle wird auf 30 ± 0,02° C gehalten. An Testgemischen ergibt sich, daß weder bei Zimmertemperatur noch bei Temperatursteigerung auf 150° C reproduzierbare Ergebnisse erhalten werden. Erst bei 235° C erhält man eine lineare Abhängigkeit des Wassergehaltes von der Leitfähigkeit. Bei dieser Meßtemperatur reagieren *Methyl-* und *n-Butylalkohol* ebenso wie Wasser, während Ammoniak nicht reagiert. Bei Abwesenheit von Wasserdampf kann das Verfahren zur Bestimmung der genannten Alkohole herangezogen werden. Natriumhydrid und Lithiumaluminiumhydrid erweisen sich als ungeeignet zur Wasserbestimmung. Das Verfahren gestattet die Bestimmung von 200—2000 ppm Wasser.

[1]Analyt. Chemistry **30**, 1250—1252 (1958). Inst. Technol., Cambrigde, Mass. H. Zimmer

Wasseruntersuchung. *Ein Verfahren zur Bestimmung von schwerem Wasser in Wasser* beschreiben S. Yanagisawa, M. Seki, Y. Watanabe, S. Nakamura und F. Moriya[1]. Das Wassergemisch wird mit erhitztem Zink und einem Platinkatalysator in Wasserstoff, Deuterium und Deuteriumwasserstoff zerlegt und die Leitfähigkeit mit einer Wheatstone-Brücke gemessen. Die Messung erfolgt unter Anwendung eines Thermistors und eines Druckes von etwa 150 mm Hg bei 0° C. Das Verfahren gestattet die Bestimmung von 0,05—0,1% D_2O mit einer Genauigkeit von ± 0,02%.

[1] Jap. Analyst. **7**, 301—304 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Univ. Keio (Japan). H. Zimmer

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung der Strontium-89- und Strontium-90-Konzentration in Wasser wird von J. Kooi[1] beschrieben. Das Verfahren ist spezifisch und gestattet noch den 10. Teil der ^{90}Sr-Konzentration zu erfassen, die maximal zulässig ist. Radioaktives Barium kann auch bestimmt werden. — *Ausführung.* Die Konzentrierung des Strontiumgehaltes erfolgt im Wesentlichen nach dem Fällungsverfahren von R. B. Hahn und C. P. Straub[2], indem aus einer Probenmenge von etwa 3 l unter Zusatz von 30 mg inaktivem Sr und 15 mg inaktivem Ba als Träger mit 12,5 ml konz. Ammoniak je Liter und ebensoviel 1 m Na_2CO_3-Lösung die Carbonate der Erdalkalien sowie die Hydroxyde des dreiwertigen Eisens und Aluminiums ausgefällt werden. Man hält 15 min im Sieden und zentrifugiert den Niederschlag nach Abgießen der überstehenden Lösung. Hierauf wird das Calcium entfernt durch Lösen des Niederschlags in wenig konz. Salpetersäure und Verdünnen mit Wasser auf 5 ml. Nach dem Zentrifugieren fällt man durch Zugabe von 6.2 ml rauchender Salpetersäure (D. 1,52) in der Kälte die Nitrate des Strontiums und Bariums, die durch Umfällen weiter gereinigt werden. Nach der letzten Fällung wird die überschüssige Säure mit 5 ml Alkohol-Äther (1:1) entfernt. Barium wird abgetrennt durch Lösen der Nitrate in 4—5 ml Wasser durch Zusatz von 25 ml eines Gemisches von konz. Salzsäure und Äther (5:1) unter Rühren und Kühlen in einem Eisbad. Das ausgefallene $BaCl_2$ wird abzentrifugiert, der überstehenden Lösung werden nochmals 15 mg Bariumchlorid in 3—4 ml Wasser als Träger zugesetzt und es wird wieder in der Kälte gefällt. Diese Fällung ist unter Umständen mehrmals zu wiederholen. Zur Abtrennung von ^{140}La, das als Zerfallsprodukt von ^{140}Ba entstanden sein kann, bringt man das salzsauer-ätherische Filtrat zur Trockne und nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf. Man setzt einen Tropfen Salpetersäure, 5 mg Fe^{3+} in Form des Nitrats und wenig 30%ige Wasserstoffperoxydlösung zu, erhitzt und fällt mit konz. Ammoniak das Eisenhydroxyd samt dem Lanthanhydroxyd. Im Filtrat wird in der Siedehitze mit einem Überschuß an 1 m Na_2CO_3-Lösung das Strontium als Carbonat niedergeschlagen, filtriert und zunächst mit wenig Alkohol, dann mit Äther gewaschen, getrocknet und gewogen. Die Ausbeute wird anhand des zugesetzten Trägers bestimmt. Sofern die ^{90}Sr-Konzentration nur

wenige Prozente des Gesamtstrontiumgehaltes beträgt, kann infolge der hohen β-Energie von ^{89}Sr der Strontiumgehalt direkt mit einem GM-Zählrohr gemessen werden. Bei einer Schichtdicke des Präparates zwischen 5 und 10 mg/cm^2 ist die Selbstabsorption zu vernachlässigen. Durch Absorptionsmessungen läßt sich mit einer Genauigkeit von $\leqslant 10\%$ das Verhältnis ^{89}Sr:^{90}Sr angegeben. Für ^{89}Sr wurde eine Halbwertsschichtdicke von 92 mg Al/cm^2 gefunden; der entsprechende Wert für ^{90}Sr beträgt 24 mg/cm^2. Eine genauere Bestimmung des ^{90}Sr-Gehaltes macht es notwendig, das durch den β-Zerfall von ^{90}Sr sich bildende ^{90}Y zur Bestimmung heranzuziehen. Hierzu läßt man das $SrCO_3$ über Nacht, oder besser noch länger, stehen, damit die ^{90}Y-Konzentration entsprechend ansteigen kann. Das $SrCO_3$ wird dann in wenig HNO_3 gelöst und mit wenigen Millilitern Wasser verdünnt. Unter Zusatz von 15 mg inaktivem Yttrium als Träger wird dann das Hydroxyd mit Ammoniak gefällt. Der Zeitpunkt der Fällung ist zu notieren; danach wird die Fällung mit 15 mg Strontium als Träger wiederholt und der Niederschlag abzentrifugiert. Dieser wird nun in wenigen Millilitern 2—3 n Salpetersäure gelöst, die Lösung zur Ausfällung des Yttriumfluorids mit 30—40%iger Fluoridlösung 3 molar an KF gemacht, über ein gewogenes Filter filtriert und mit wenig Alkohol und schließlich mit Äther getrocknet. Der ^{90}Sr-Gehalt ergibt sich aus der Abfallskurve von ^{90}Y dadurch, daß man die Y-Konzentration, die sich durch β-Zerfall von ^{90}Sr seit desssen Abtrennung gebildet hat, bestimmt und mit Hilfe der Anstiegskurve des ^{90}Y im Strontiumniederschlag die zur Trennzeit $t = 0$ vorliegende ^{90}Sr-Konzentration berechnet. Sofern man zuvor die Gesamtstrontiumkonzentration gemessen hat, läßt sich nunmehr sowohl der ^{89}Sr-, als auch der ^{90}Sr-Gehalt der Probe angeben. Folgende Gleichungen sind für die Berechnung von C_{89} und C_{90} in μC/ml zu verwenden:

$$C_{89} = 1{,}37 \cdot 10^{-6} \cdot \frac{A_{89}}{n \cdot w_s \cdot e}$$

$$C_{90} = \frac{0{,}35}{w_s} \cdot \frac{A_{m(Y)}}{p_c \cdot p_y} \cdot \frac{1}{n \cdot w_y \cdot e} .$$

Hierin bedeuten n das Volumen der untersuchten Wasserprobe in Litern, w_s die Menge von isolierten $SrCO_3$ in Milligrammen und e den Wirkungsgrad der Meßanordnung. A_{89} ist die mit Hilfe der Absorptionskurve extrapolierte Aktivitätsrate in Impulsen/sec. p_c ist der Prozentgehalt an ^{90}Y, der zur Meßzeit noch vorhanden ist, $A_{m(Y)}$ die zu diesem Zeitpunkt gemessene Y-Aktivität in Impulsen/sec. p_y ist der Prozent-Gehalt an ^{90}Y, der sich infolge des Anstiegs der Y-Aktivität seit dem Augenblick der Abtrennung von $SrCO_3$ gebildet hat, ausgedrückt in Prozenten der ursprünglichen ^{90}Sr-Aktivität. w_y ist die Menge des Yttriumfluorids in Milligrammen. Für diese Methode wird eine Genauigkeit von $\leqslant 10\%$ angegeben.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 532—535 (1958). Reaktor Zentrum, den Haag (Holland).— [2] J. Amer. Water Works Assoc. **47**, 335 (1955); vgl. diese Z. **149**, 390 (1956).

H. Reuter

Bestimmung von Uran im Meerwasser. V. I. Kuznecov und A. A. Akimova[1] beschrieben ein Anreicherungsverfahren für das Uran, das auf der Mitfällung des Komplexions $[UO_2(SCN)_3]^-$ an schwerlöslichen organischen Rhodaniden, vornehmlich Rhodaniden gewisser Farbstoffe, z. B. Methylviolett beruht. Bei radiometrischer Endbestimmung kann das Uran noch in der Verdünnung $1:1 \cdot 10^{-10}$ erfaßt werden, d. h. man kann noch 0,1 μg U in 1 l Wasser bestimmen. Mit dem Uran werden alle Metalle mitgefällt, die komplexe oder schwerlösliche Rhodanide bilden, z. B. Hg, Ag, Bi, Zn, Cd, Mo, Fe^{III}. Diese Metalle kommen aber im Meerwasser in so kleinen Mengen vor, daß sie kaum störend wirken. Die Störungen können außerdem durch Zugabe von ÄDTA, bei Eisen(III) durch Reduktion mit

Ascorbinsäure oder einem anderen Mittel weiter herabgesetzt werden. — *Ausführung.* Man säuert 1000 ml der Meerwasserprobe mit 9 ml konz. Salzsäure an, läßt 2—3 Std stehen, versetzt dann mit 25 ml 40%iger Ammoniumrhodanidlösung und läßt 50 ml 2%iger wäßriger Methylviolettlösung im Laufe von 20 min tropfenweise unter ständigen Rühren zufließen. Der entstandene schwarze Niederschlag wird in ein mit der Waschlösung befeuchtetes Filter filtriert und mit Waschlösung (2—3 ml konz. Salzsäure + 1 g NH_4SCN + 2 ml 2%ige Methylviolettlösung + 400 ml Wasser) 2mal gewaschen. Man verascht dann im Porzellantiegel, befeuchtet den Rückstand mit Schwefelsäure (1:1) und glüht bei 500—600° C. Die Bestimmung erfolgt schließlich radiometrisch oder nach der Fluorescenzmethode in der NaF-Perle.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 79—82 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) V. I. Vernadski-Inst. f. Geochem. u. analyt. Chem., Akad. Wiss. UdSSR. E. Förster

Eisen, Stahl. *Zur Bestimmung von Gasen in Stahl* durch Vakuumheißextraktion haben Ju. A. Kljačko, L. L. Kunin, E. M. Čistjakova und N. S. Ličev[1] ein Gerät entwickelt, das gestattet, Wasserstoff, Wasser und Kohlendioxyd nebeneinander zu bestimmen. Um eine Reaktion des in der Probe und an den Gefäßwänden vorhandenen Wassers mit der geschmolzenen Probe möglichst zu vermeiden, werden die extrahierten Gase sofort abgepumpt, Kohlendioxyd und Wasser werden ausgefroren. Werden die extrahierten Gase nicht abgepumpt, so wird, wie Beleganalysen zeigen, ein zu hoher Wasserstoffgehalt vorgetäuscht. (Skizze des Geräts siehe Original.)

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1410—1412 (1957) [Russisch]. Zentr. Forsch.-Inst. Schwermetallindustrie. (UdSSR). H. Wunderlich

Zur direkten Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs in grauem Roh- und Gußeisen greifen H. Krapp und K.-H. Tytko[1] erneut ein Verfahren auf, dessen Prinzip schon vor langem von R. Fresenius[2] angegeben worden ist. Der gebundene Kohlenstoff wird dabei mit verd. Schwefelsäure in Kohlenwasserstoff übergeführt. Verff. verbrennen dann diese Kohlenwasserstoffe im Sauerstoffstrom an einer glühenden Platinspirale; das gebildete Kohlendioxyd wird maßanalytisch bestimmt. Es wird eine Apparatur beschrieben, die aus einer Sauerstoffreinigungs- und Regeleinrichtung, einer Vorrichtung zum Lösen der Probe und zum Verbrennen der Kohlenwasserstoffe und der Absorptions- und Titrationseinrichtung für das Kohlendioxyd besteht (Abbildung im Original). — *Arbeitsweise.* Man wägt 0,6 g Probegut in einen Rundkolben ein, schließt ihn an die Apparatur an, leitet zur Verdrängung der kohlensäurehaltigen Luft 2 l Sauerstoff durch die Apparatur und gibt dann 50 ml verd. Schwefelsäure (1:4) zum Lösen hinzu. Aus dem Kolben entweicht während des Lösens ein Gemisch von Sauerstoff, Wasserstoff und Kohlenwasserstoffen an die glühende Platinspirale. Zur Vermeidung einer Explosion muß der entwickelte Wasserstoff durch einen hinreichend starken Sauerstoffstrom (10—12 l/Std) möglichst schnell abgeführt werden. Beim Lösungsvorgang wird daher auch nur schwach erhitzt. Erst nach Beendigung der Wasserstoffentwicklung (20—25 min) erhitzt man zur Austreibung der Kohlenwasserstoffe noch 35 min mit stärkerer Flamme. In das Absorptionsgefäß gibt man unmittelbar nach der Zugabe der Schwefelsäure 25 ml 0,1 n Bariumhydroxydlösung, die man mit Wasser auf 40 ml verdünnt. Nach Beendigung der Reaktion titriert man bei eingeschaltetem Sauerstoffstrom den Überschuß mit 0,1 n Salzsäure zurück. Eine Bestimmung dauert 70 min. — Die Ausbeute an Kohlenwasserstoffen nach dem beschriebenen Verfahren beträgt nur etwa 71%, macht aber immer einen mit hinreichender Genauigkeit gleichbleibenden Betrag aus. Der Fehler des Verfahrens erweist sich als geringer als der bei der allgemein gebräuchlichen Differenzbildung aus Gesamtkohlenstoffgehalt und Graphitgehalt bei betriebsanalytischer Durchführung der Bestimmungen.

Verff. weisen schließlich darauf hin, daß eine vollständige Erfassung des gebundenen Kohlenstoffs gelingt, wenn man zuerst nach dem beschriebenen Verfahren unter Anwendung von Salpetersäure als Lösungsmittel die leichtflüchtigen Kohlenstoffverbindungen bestimmt und die in der Lösung verbliebenen schwer auszutreibenden nach Abtrennung des Graphits in der gleichen Apparatur mit Chromschwefelsäure verbrennt und mißt. Die beim Lösen des Probeguts in Salpetersäure entwickelten Stickoxyde sowie die übergehende Salpetersäure müssen durch Waschen mit angesäuertem Wasser und konz. Schwefelsäure aus dem Gas entfernt werden. Dieses Verfahren wurde aber wegen der Umständlichkeit der Trennung des Graphits von der Lösung nicht weiter verfolgt.

In einem Erörterungsbeitrag zu der Arbeit von Krapp und Tytko weist W. D. Gras[3] auf den Nachteil des Verfahrens hin, daß nämlich nur etwa 70% der gebildeten Kohlenwasserstoffe durch die Analyse erfaßt werden und daher die Meßergebnisse mit einem empirischen Faktor multipliziert werden müssen. Brauchbare Ergebnisse werden trotzdem erhalten, da die Reproduzierbarkeit des Verfahrens gut ist. Bei dem von Krapp und Tytko angegebenen Weg zur Erfassung *aller* Kohlenwasserstoffe dürfte nach W. D. Gras die zweite Bestimmung durch Zugabe von Chromschwefelsäure dadurch zu umgehen sein, daß man während der Umsetzung des Probegutes mit Säure das Angebot an nascierendem Wasserstoff vergrößert, etwa durch Zugabe von Elektrolyteisen, und damit die Bildung niedrig siedender Kohlenwasserstoffe erleichtert. Gras hält es für möglich, daß so die gesamten Kohlenwasserstoffe in einer Bestimmung erfaßt werden können.

[1] Gießerei **45**, 639—642 (1958). — [2] Diese Z. **4**, 69 (1865). — [3] Gießerei **45**, 671 (1958). S. Eckhard

Zür Isolierung der Carbidphase aus Stählen verwenden O. S. Spiridonova und T. I. Bezuglova[1] den von N. M. Popova[2] empfohlenen Elektrolyt (0,5% Citronensäure enthaltende 1 n KCl-Lösung), führen die Elektrolyse jedoch bei einer Stromdichte von 0,02—0,03 A/cm² ohne Diaphragma durch, wobei bei Zimmertemperatur ohne Abkühlung eine ziemlich dichte Carbidschicht erhalten wird, die nicht abschüttet; die elektrolytische Auflösung dauert nur noch 40—60 min (bei Popova 6—8 Std). Man wäscht nicht auf dem Filter, sondern taucht das Prüfstück mit der Carbidschicht nacheinander in 6—8 Halblitergläser mit chlorfreiem dest. Wasser, das mit CO_2 bei Zimmertemperatur gesättigt worden ist. Dann entfernt man die Carbidschicht durch elektrolytisches Auflösen in 50%iger NaOH-Lösung bei 0,1—0,5 A/cm² (Dauer 1—2 min), unter Vermeidung eines großen NaOH-Überschusses. Nach der leicht erfolgten Ablösung der Carbidschicht wird das Prüfstück mit Wasser gewaschen, mit Alkohol abgerieben, bei 50—60° C in CO_2-Atmosphäre getrocknet und gewogen, die Carbide werden zur Analyse in Schwefel- und Salpetersäure gelöst oder mit $KHSO_4$ geschmolzen und aus der Schmelze mit angesäuertem (H_2SO_4) Wasser ausgelaugt. Beleganalysen thermisch unterschiedlich vorbehandelter Stähle weisen nahe Übereinstimmung mit dem Verfahren von Popova nach.

[1] Zavodskaja Laborat. **23**, 1412—1413 (1957) [Russisch]. — [2] Zavodskaja Laborat. **11**, 10 (1945). A. v. Wilpert

Zur Bestimmung des gebundenen Kohlenstoffs neben Graphit in Eisencarbiden leiten F. Marion und R. Faivre[1] ein Gemisch aus Stickstoff, Wasserstoff und Wasserdampf bei etwa 550—700° C über die sehr fein verteilte Analysensubstanz. Unter diesen milden Bedingungen reagiert nur der gebundene Kohlenstoff zu flüchtigen Kohlenwasserstoffen, die dann bei 920—950° C mit CuO oxydiert werden. Das gebildete CO_2 wird in eingestellter Barytlauge aufgefangen. — Bei der *Durchführung* wird das N_2-H_2-Gemisch zunächst mit KOH, glühendem Kupfer

und Barytlauge gereinigt, dann durch Wasser von konstanter Temperatur geleitet, um es mit Wasserdampf zu beladen, und schließlich über die Probe geführt. In einem anschließenden Ofen wird dann mit CuO oxydiert.

[1] C. R. Acad. Sci. **247**, 206—208 (1958). Fac. Sci. u. École Métallurgie et Industrie des Mines, Nancy (Frankreich). G. Denk

Die spektrographische Bestimmung von Calcium, Magnesium, Aluminium, Silicium und Zinn in Rhodium- und Iridiumraffinaten nach vorhergehender Chlorierung empfehlen A. V. Babaeva und O. N. Evstafjeva[1]. Die Aufstellung gibt die für Konzentrationen von 0,065—0,003% ausgewerteten Linienpaare und (in Klammern) die erzielbare Genauigkeit (% Fehler) wieder: Ca 4226,728/Rh 4196,504 (11); Ca 3968,468/Rh 3975, 314 (9); Mg 2852,129/Rh 2862,935 (7); Mg 2852,129/Rh 2845,753 (13); Al 3092,713/Rh 3087,415 (20); Si 2881,578/Rh 2882,366 (-); Si 2516,123/Rh 2515,746 (—); Sn 3034,121/Rh 3023,911 (17); Ca 4226,728/Ir 4210,587 (7); Ca 3968,468/Ir 3976,311 (6); Ca 3933,666/Ir 3915,384 (9); Mg 2795,530/Ir 2800,820 (6); Mg 2852,129/Ir 2849,725 (13); Mg 2802,695/Ir 2800,820 (11); Al 3961,527/Ir 3976,311 (12); Al 3944,032/Ir 3915,384 (14); Si 2881,578/Ir 2880,211 (20); Sn 3034,121/Ir 3032,410 (10) (Erfassungsgrenze 0,4% Sn).

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 304—307 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Kurnakov-Inst. f. allg. u. anorg. Chem. Akad. Wiss., Moskau (UdSSR). H. Wunderlich

Zur Bestimmung kleiner Kaliumgehalte in Kochsalz empfiehlt B. Riva[1] eine Abänderung der Tetraphenyloboratmethode, die darin besteht, daß in verhältnismäßig stark saurer Lösung (0,01 n Salzsäure) bei 0° C gefällt wird. In der sauren Lösung scheidet sich das Kaliumtetraphenyloborat in leicht filtrierbarer Form aus[2]; von Fremdionen stören nur die Ionen von Ammonium, Rubidium und Caesium, die aber in den in Betracht kommenden Materialien kaum vorkommen. Durch das Arbeiten bei niedriger Temperatur wird die Zersetzung des Fällungsreagenses in der sauren Lösung vermieden. Die Bestimmung dauert 2 Std, die Resultate sind bei Anwendung von 1—15 mg K^+ um 0,1—0,4 mg zu hoch. — *Ausführung. Fällungsreagens* ist eine 1%ige Natriumtetraphenyloboratlösung, die 1 ml 1 n Natronlauge je 100 ml Lösung enthält. Man schüttelt die Lösung mit 0,5 g Aluminiumhydroxyd, filtriert und bewahrt in einer Polyäthylenflasche auf. — *Waschlösung.* 10—12 mg aus Aceton umkristallisiertes Kaliumtetraphenyloborat werden mit 100 ml Wasser bei Raumtemperatur bis zur Sättigung geschüttelt. Unmittelbar vor Gebrauch schüttelt man mit wenig Aluminiumhydroxyd und filtriert. — *Bestimmung.* Zu 200 ml 5%iger Kochsalzlösung, die mit 30 ml 0,1 n Salzsäure und 50 ml Wasser versetzt und auf 0° C gekühlt worden sind, läßt man aus einer Bürette 20 ml ebenfalls auf 0° C gekühltes Fällungsmittel in 3 min laufen. Nach 15 min Stehen wird der Niederschlag mit wenig Wasser, anschließend 8—10 mal mit je 2—3 ml Waschflüssigkeit, schließlich wieder mit einigen Tropfen Wasser gewaschen, bei 105° C getrocknet und gewogen. Die zu bestimmende Kaliummenge soll 15—16 mg K nicht übersteigen.

[1] Ann. Chimica **48**, 50—55 (1958). Univ. Cagliari (Italien). — [2] Kohler, M.: diese Z. **138**, 9 (1953); Flaschka H., u. H. Abdine: diese Z. **144**, 415 (1955). E. Förster

Bestimmung von Rubidium in Silicatmineralien. E. S. Burkser und T. G. Kornjenko[1] suchen radiochemisch die Verluste festzustellen, die bei den früher[2] angegebenen Methoden der Anreicherung und Bestimmung des Rubidiums auftreten. Die Versuche werden unter Zusatz des radioaktiven Isotops ^{86}Rb ausgeführt. Zur Anreicherung des Rubidiums aus dem bei der Silicatanalyse erhaltenen Gemisch der Alkalichloride eignet sich das wiederholte Schütteln mit je 5 ml eines Gemisches von 2 Vol-Teilen Äthanol und 1 Vol-Teil konz. Salzsäure (1,19), das

außerdem 20% Wasser enthält. Bei Anwendung von 0,3—3 mg Rb als Chlorid neben 100 mg KCl enthalten die vereinigten Extrakte 80—86% des Rubidiums, die Verluste betragen also 14—20%. Bei der gravimetrischen Bestimmung des Rubidiums als Rb_2SnCl_6 in Gemischen von 1,5—15 mg Rb als Chlorid neben 100—300 mg KCl ergeben sich Verluste von etwa 30%. In reinen Rubidiumlösungen (1—5 mg Rb) betragen die Verluste nur 4—10%. Die Fällung von Rb_2SnCl_6 erfolgt in 3—5 ml des oben genannten Lösungsgemisches mit alkoholischer 40%iger $SnCl_4$-Lösung. Der Aufschluß der Silicatmineralien und ihre Weiterverarbeitung geschieht zweckmäßig nach dem einfachen Analysengang von A. K. Babko und E. V. Romanišina[3], bei dem der nach der Behandlung mit Flußsäure verbleibende Rückstand mit Calciumhydroxyd umgesetzt wird. Schließlich ergibt sich dabei die Summe der Alkalien in Form der Chloride, in denen das Rubidium wie angegeben bestimmt wird.

[1] Ukrain. chim. Ž. **24**, 375—378 (1958) [Russisch]. Inst. f. geolog. Wiss., Akad. Wiss. Ukrain. SSR. — [2] Burkser, E., W. L. Milgewskaja u. R. W. Feldmann: diese Z. **80**, 264 (1930). — [3] Zavodskaja Laborat. **16**, 1417 (1950); vgl. diese Z. **139**, 302 (1953). A. v. Wilpert

Ein Schnellverfahren zur Bestimmung von Kupfer, Blei und Zink in Erzen und ihren Anreicherungsprodukten beschreiben S. Ju. Fajnberg, A. A. Bljachman und L. N. Filatova[1]. Bei diesem titrimetrischen Analysengang wird zunächst Kupfer jodometrisch in Gegenwart von Fluorid als Komplexbildner titriert, dann wird Blei nach Reduktion von Eisen mit Ascorbinsäure oder Hydrazinhydrat und Maskierung der anderen Metalle mit KCN komplexometrisch titriert. Hierauf zerstört man das komplexe Zinkcyanid mit Formaldehyd und bestimmt das Zn ebenfalls komplexometrisch. — *Ausführung.* Man löst 0,25 g Erz in 10 ml Salpetersäure (D 1,40) unter Zugabe von 1—2 Tr. Brom und engt auf 1—1,5 ml ein. Man kann auch in einem Gemisch von Salpeter- und Salzsäure lösen und mehrmals mit Schwefelsäure eindampfen. Nach dem Verdünnen mit 10 ml Wasser neutralisiert man mit konz. Ammoniak bis zum Beginn der Hydroxydfällung (Fe), fügt 0,8 g Ammoniumbifluorid und 10 ml 10%iger KJ-Lösung hinzu und titriert das Jod mit Thiosulfat und Stärke zur Bestimmung des Kupfers. Ist die Bestimmung von Cu nicht notwendig, so begnügt man sich mit dem Zusatz von Bifluorid und (20 ml)Wasser. In einem wie in dem andern Fall setzt man der Lösung 0,5 g Ascorbinsäure, 1 g Citronensäure und Ammoniak bis zur Bildung eines schwarzen Niederschlages hinzu, danach 3 ml konz. Ammoniak, 7,5 ml 20%ige KCN-Lösung, 100 ml Wasser und 20 ml Pufferlösung (13,4 g NH_4Cl + 88 ml konz. Ammoniak, aufgefüllt auf 250 ml). Man erhitzt schwach bis zur Hellgelbfärbung der Lösung, versetzt noch mit 3 g Ammoniumfluorid, siedet 1—2 min, kühlt ab (15—20 min), setzt Eriochromschwarz T als Indicator hinzu und titriert das Pb mit ÄDTA-Lösung bis zum Übergang Violett → Grün. Will man statt Ascorbinsäure Hydrazinhydrat verwenden, so setzt man der Cu-Titration 1 g Citronensäure, dann tropfenweise (Umrühren!) Ammoniak bis zur Hellgelbfärbung hinzu (die Färbung soll sich bei weiterem NH_3-Zusatz nicht mehr verändern); dann fügt man 2 ml Hydrazinhydrat, 7,5 ml 20%ige KCN-Lösung, 100 ml Wasser und 20 ml Pufferlösung hinzu, erhitzt langsam bis zum Übergang Rotgelb → Blaßgelb und verfährt nach Zusatz von 3 g NH_4F weiter, wie oben angegeben. — Nach der Pb-Titration mit ÄDTA setzt man in kleinen Mengen Formalin bis zur Violettfärbung hinzu (die beim Umrühren in Rot übergeht) und titriert das Zn mit ÄDTA-Lösung bis zum Übergang der Lösungsfarbe in Grün. Man wiederholt die Formalinzugabe und ÄDTA-Titration, bis ein weiterer Formalinzusatz die Färbung nicht mehr abändert. — Sollte vor der Pb-Titration sofort eine blaugrüne Färbung nach Zusatz des Indicators entstehen, so ist Pb abwesend, und man titriert sofort das Zn nach Formalinzusatz. Man kann

auch die Titration von Pb (falls unnötig) überspringen, indem man mit ÄDTA bis Grün titriert und sogleich das Zn bestimmt. — Die Titerstellung der $Na_2S_2O_3$-Lösung erfolgt mit Elektrolytkupfer, jene der ÄDTA-Lösung am besten mit 2 Lösungen, die verschiedenen Gehalt an Pb und Zn aufweisen, zu denen man je 50 mg Fe (als Alaun) zusetzt. — Bei Reihenanalysen können in 8 Std 12 Analysen mit 72 Bestimmungen durchgeführt werden.

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 18—20 (1958) [Russisch]. Forschungswiss. Inst. f. Buntmetalle. A. v. WILPERT

Die spektrographische Bestimmung von Cadmium, Germanium, Indium, Gallium, Gold, Antimon und Blei in Uranoxyd (U_3O_8) führen N. I. KALITEEVSKIJ, A. A. LIPOVSKIJ, A. N. RAZUMOVSKIJ und P. P. JAKIMOVA[1] nach der Verdampfungsmethode durch[2]. Um auch Cadmium und Indium quantitativ zu erfassen, muß die Sublimation bei 2000° C durchgeführt werden. Um die empfindliche Indiumlinie (4511,32 Å) auswerten zu können, werden Silberelektroden verwendet. Die Tabelle gibt die ausgewerteten Linien und die Empfindlichkeiten für die Bestimmung der einzelnen Elemente wieder. Die Analysen werden nach der „Dreistandard-Methode" durchgeführt, der mittlere Fehler einer Einzelbestimmung ist im Bereich der angeführten Konzentrationen nicht größer als 15—20%.

Tabelle

Element	Wellenlänge (Å)	Empfindlichkeit (%)
Cd	2265,02	$3 \cdot 10^{-5}$
In	4511,32	$3 \cdot 10^{-5}$
Ge	2651,17	$3 \cdot 10^{-5}$
Ga	2874,24	$3 \cdot 10^{-4}$
Au	2675,95	$3 \cdot 10^{-5}$
Sb	2311,47	$1 \cdot 10^{-3}$
Pb	4057,82	$3 \cdot 10^{-4}$

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 372—373 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Ždanov-Inst. Leningrad (UdSSR). — [2] ZAJDEL, A. N., N. I. KALITEEVSKIJ, L. V. LIPIS, M. P. ČAJKA u. JU. I. BELJAEV: Ž. anal. Chim. **11**, 21 (1956); **12**, 17 (1957) [Russisch]; vgl. diese Z. **156**, 30 (1957); **158**, 199 (1957). H. WUNDERLICH

Ein Verfahren zur komplexometrischen Bestimmung von Sulfat in Uranerzen beschreibt K. F. SPOREK[1]. Sulfat wird unter Zusatz von Isopropanol mit Bleinitrat als Bleisulfat gefällt und nach der Filtration in einem abgemessenen Überschuß von ÄDTA gelöst. Der Überschuß ÄDTA wird mit Zinkchloridlösung und Erichromschwarz T als Indicator zurücktitriert. — *Ausführung.* Zur Probelösung mit mindestens 100 mg Sulfat werden 5 ml konz. Salpetersäure und für je 50 ml Lösung 50 ml Isopropanol zugesetzt. 1 m Bleinitratlösung wird im Überschuß (etwa 0,05 m, bezogen auf die wäßrige Lösung) zugesetzt. Nach 15 min wird der Niederschlag filtriert und mit 50%igem Isopropanol gewaschen und dann vom Filter abgespült. Man gibt eine abgemessene Menge 0,1 m ÄDTA-Lösung unter Nachwaschen des Filters zum Niederschlag, setzt 10 ml konz. Ammoniak zu und löst den Niederschlag unter Rühren. Sollten am Filter noch Niederschlagsreste haften, so werden sie mit Wasser abgewaschen und mit der Hauptmenge vereinigt. Nachdem sich alles gelöst hat, wird mit 0,05 m Zinkchloridlösung unter Verwendung von 0,5 g Eriochromschwarz T-Indicatorgemisch bis zum Umschlag von Blau nach Rot titriert. Das Verfahren gestattet die Bestimmung von 0,1—100% Sulfat. Größere Mengen von Phosphat stören. — Zur *Bestimmung des Gesamtschwefels* werden nicht mehr als 3 g der Probe mit 10 ml konz. Salpetersäure und 5 ml konz. Bromwasserstoffsäure versetzt. Die Lösung wird langsam erhitzt und bis zum Aufhören der Bromentwicklung gekocht. Nach dem Abkühlen werden 2 ml konz. Bromwasserstoffsäure zugesetzt und die Lösung bis zur Sirupkonsistenz eingeengt. Die Lösung wird mit 50 ml Wasser verdünnt und nach Zusatz von 50 ml Isopropanol nach der

oben gegebenen Arbeitsvorschrift weiterbehandelt. — *Indicatorgemisch.* 0,1 g Eriochromschwarz werden mit 100 g Ammoniumchlorid verrieben und gut verschlossen aufbewahrt.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1032—1035 (1958). Eldorado Mining Refining Ltd., Metallurg. Lab., Ottawa, Ont. (Canada). H. ZIMMER

Die komplexometrische Titration von 2- und 3wertigem Eisen nebeneinander in Erzen und Agglomeraten führt N. G. FESENKO[1] bei 60° C durch[2] und gibt folgende *Vorschrift*: 0,1 g der zerkleinerten Probe wird mit Wasser angeteigt und in Salzsäure (1:1) gelöst. Die salzsaure Lösung wird mit Wasser auf 200 ml aufgefüllt. 20—25 ml hiervon werden im Becherglas auf 100 ml mit Wasser verdünnt und gegen Kongorot oder Tropäolin 00 mit Salzsäure 1:10 angesäuert (p_H 1—3). Man erwärmt auf etwa 60° C, versetzt mit 2—3 Tr. 20%iger Sulfosalicylsäurelösung und titriert mit 0,01 n ÄDTA-Lösung bis zum Verschwinden des violetten Farbtons (Fe^{III})[2]. Der gebildete Eisen-ÄDTA-Komplex ist gelb gefärbt. Dann erwärmt man nochmals auf 60—70° C, versetzt mit etwa 0,1 g Ammoniumpersulfat und titriert wieder bis zum Verschwinden der violetten Farbe (Fe^{II}).

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 25—26 (1958) [Russisch]. Hydrochem. Inst. Akad. Wiss., Moskau (UdSSR). — [2] FLASCHKA, H.: Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta (Wien) **39**,38 (1952); vgl. diese Z. **137**, 453 (1952/53). H. WUNDERLICH

Die chromatographische Trennung von Kobalt und Nickel bei der Analyse von Erzen und Legierungen beschreiben D. I. RJABČIKOV und L. V. BORISOVA[1]. Verff. nutzen einmal die physikalisch-chemische Verwandtschaft beider Elemente aus, um sie von den übrigen Elementen zu trennen, zum anderen aber ihre unterschiedliche Neigung zur Komplexbildung in salzsaurem Medium, um sie voneinander zu trennen. — *Vorschrift. Zur Analyse von Erzen* werden 500 mg der Probe nach Abrösten in Königswasser gelöst und durch Filtration von ungelöster Kieselsäure abgetrennt. Der Rückstand wird mit verd. Salzsäure und heißem Wasser ausgewaschen. Das Filtrat wird im Meßkolben mit Wasser auf 25 ml aufgefüllt. Von dieser Lösung werden 2—4 ml mit 10%iger Citronensäure versetzt und durch Ammoniakzugabe auf p_H 8 gebracht. Zu dieser Lösung gibt man 3—4 ml 0,5%ige Rubeanwasserstoffsäure, läßt den ausfallenden Niederschlag 3—4 Std stehen, filtriert durch eine Glasfritte G 4 ab, wäscht 5—6mal mit 1%iger Ammoniumchloridlösung und löst den Niederschlag in Königswasser. Die Lösung wird zur Trockne eingeengt und in einem kleinen Volumen 9 n Salzsäure gelöst. Die Lösung der beiden Metalle wird dann auf eine mit Anionit EDE-10 gefüllte Säule gegeben, und Nickel durch langsames Zutropfen von 9 n Salzsäure (5—10 Tr./min) ausgewaschen. Kobalt wird dann mit 0,5 n Salzsäure ausgewaschen. (Bei Verwendung von Dowex-1 ist die Trennschärfe noch besser.) *Zur Analyse von Legierungen* wird 1 g der Probe in Königswasser gelöst, zur Trockne eingedampft und mit Salzsäure (D 1,09) unter Zusatz von Citronensäure aufgenommen. Man filtriert vom Ungelösten ab, wäscht mit verd. Salzsäure nach und füllt mit Wasser auf 50 ml auf. In dieser Lösung werden Kobalt und Nickel wie oben angegeben bestimmt. Die mitgeteilten Analysenwerte zeigen einen Fehler bis maximal 3.7% bei Mengen von 0,3—8,5 mg Kobalt bzw. Nickel.

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 340—343 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.). Vernadskiy Inst. Akad. Wiss., Moskau (UdSSR). H. WUNDERLICH

Bodenuntersuchung. *Verbesserte Carbonatbestimmung im Boden.* CH. J. SCHOLLENBERGER und C. W. WHITTAKER[1] beschreiben eine Apparatur, bei welcher das durch Salzsäure aus den Bodencarbonaten in Freiheit gesetzte Kohlendioxyd in einem geschlossenen System bei konstanter Temperatur zirkuliert und durch Barium-

hydroxyd im Überschuß absorbiert wird. — *Arbeitsweise.* Bis zu 100 g trockenen Boden mit nicht über 0,25 g Calciumcarbonat gibt man mit einem Hauch eines Antischaumreagenses in einen 250 ml-Weithalskolben, welcher mit einem mehrmals durchbohrten Gummistopfen verschlossen wird. In einer Bohrung steckt eine automatische Bürette mit Auslauf bis zum Grund des Kolbens, in einer weiteren der Temperaturregler (Kontaktthermometer) und in einer dritten ein Rohr, welches mit Kupferschnitzeln gefüllt ist, um Nebeltropfen abzufangen. Durch Gummischlauch ist die Bürette einerseits und das Rohr mit Kupferschnitzeln andrerseits mit einem Erlenmeyer-Kolben verbunden, wobei eine Luftpumpe mit einer Leistung von 2 l/min zwischengeschaltet ist. Durch Einschalten der Luftpumpe und durch Zwischenschaltung eines Kaliumhydroxydturmes befreit man zunächst das geschlossene System vom Kohlendioxyd der Luft; dann bringt man durch eine besondere Öffnung im Stopfen das Absorptionsgefäß mit 50 ml 0,2 n Bariumhydroxyd in den Erlenmeyer-Kolben nachdem der Kaliumhydroxydturm wieder abgeschaltet worden ist. Durch die automatische Bürette läßt man nun 1 n Salzsäure, welche im Liter etwa 26 g Zinn(II)-chlorid enthält, in den Kolben mit dem eingewogenen Boden laufen, bis der Kolbeninhalt eine flüssige Konsistenz angenommen hat. Dann startet man die Pumpe und eine Heizung unter dem Kolben und läßt unter maschineller Schüttelung 30 min bei 50° C die Luft im geschlossenen System zirkulieren. Proben, die nur Calciumcarbonat enthalten, können auch bei einer Temperatur von 28° C behandelt werden. Nach Beendigung der Kohlendioxydabsorption wird der Überschuß an Bariumhydroxyd im Absorptionsgefäß mit 0,2 n Salzsäure und Phenolphthalein als Indicator zurücktitriert. — Mit obiger Arbeitsweise wird eine große Genauigkeit in der Bestimmung von Bodencarbonaten erzielt.

[1] Soil Sci. 85, 10—13 (1958). Agricult. exp. Stat., Ohio (USA). W. Grütz

Eine rasche und empfindliche Bestimmungsmöglichkeit einiger Spurenelemente (Cu, Pb, Ni, Zn, Co und Mn) im Boden bieten nach A. Duca und D. Stănescu[1] polarographische und photocolorimetrische Verfahren. Die Bodenprobe wird mit Königswasser und zum Schluß mit 70%iger Perchlorsäure aufgeschlossen. Aus der Lösung werden die Elemente bei p_H 9 mit einer 0,03%igen Lösung von Dithizon in Chloroform extrahiert; Cu, Ni und (Zn + Co) werden dann polarographisch, Co, Pb und Mn photocolorimetrisch nach bekannten Methoden erfaßt.

[1] Studii Cercetări Chim. (Cluj) 8, 75—83 (1957) [Rumänisch]. (Mit franz. Zus.fass.) Academiei R.P.R.-Filiala Cluj (Rumänien). G. Denk

Qualitative und quantitative chromatographische Analyse von Kohlenwasserstoffen in der säurelöslichen Fraktion der organischen Substanz im Boden. D. L. Lynch, L. M. Wright und H. O. Olney[1] hydrolysieren die durch Extraktion mit Natronlauge und durch Fällung mit Salzsäure gewonnenen und durch Dialyse von Salzen und Verbindungen niedrigen Molekulargewichts gereinigten Huminsäuren des Bodens mit Schwefelsäure, extrahieren die entstandenen Zucker und Zuckersäuren mit Pyridin und identifizieren diese nach einschlägigen Methoden, zum Teil quantitativ, mittels Papierchromatographie. — *Arbeitsweise.* 1500 -2000 g Boden mit 20—25 g Huminsäuren werden mit 0,5 n Natronlauge (2 ml auf 1 g) durchgeschüttelt und nach 48stündigem Stehen zentrifugiert. Die überstehende klare Flüssigkeit wird dekantiert, und in ihr werden durch Zufügen von konz. Salzsäure bis zu p_H 1,5—2,0 die aus dem Boden extrahierten Huminsäuren gefällt. Durch Zentrifugieren und Dekantieren werden die ausgefällten Huminsäuren von den in Lösung bleibenden Fulvosäuren getrennt. Nach Reinigung der Huminsäuren, eines schwarzen viscosen Materials, 72 Std im Dialysator gegen Leitungswasser werden sie im Exsiccator bei 40° C getrocknet, und das trockne Material gleichmäßig gemahlen. — Der Ligningehalt der verschiedenen Huminsäuren wird in einer

0,5 g-Probe nach G. H. Ellis, G. Matrone und L. A. Maynard[2] bestimmt. 2mal 5 g des Präparates werden nun mit 50 ml 6 n Schwefelsäure im Dampfbad 18 Std hydrolysiert und nach der Hydrolyse zentrifugiert. Das überstehende Hydrolysat wird dekantiert und mit Calciumcarbonatlösung auf p_H 6,5—6,8 gebracht. Der entstehende weiße Niederschlag wird abzentrifugiert, mit 100 ml 50%igem wäßrigem Alkohol gewaschen, um etwa absorbierten Zucker wieder zu lösen. Nach nochmaligen Zentrifugieren wird der überstehende wäßrige Alkohol mit dem oben neutralisierten Hydrolysat vereinigt und die Lösung bei verminderten Druck im Wasserbad bei 40° C bis zur Trockne eingedampft. Zur Extraktion der Zucker wird das trockene Hydrolysat 3mal mit 10 ml trockenem Pyridin behandelt. Die Pyridin-Zuckerlösung wird filtriert, das Pyridin bei verminderten Druck vertrieben, die getrockneten Zucker werden in 2 ml 50%igem wäßrigem Isopropylalkohol aufgenommen. Diese Zuckerlösung kann dann für die qualitative und quantitative chromatographische Bestimmung benutzt werden. Der Arbeitsgang ist durch zugegebene bekannte Zuckermengen geprüft worden, die im Mittel zu 97% wiedergefunden werden können, so daß dieses Verfahren auch für quantitative Bestimmungen brauchbar ist.

[1] Soil Sci. **84**, 405—411 (1957). Univ. Delaware (USA). — [2] J. Animal Sci. **5**, 285 (1946). W. Grütz

Über die Bestimmung von Flußsäure in roter rauchender Salpetersäure berichtet B. B. Baker[1]. Nach Verdünnung wird der Stromfluß bei der spontanen Elektrolyse mittels einer Aluminiumdrahtanode und einer Platinkathode gemessen. — *Ausführung.* Die zu untersuchende Säureprobe wird mit Wasser 1 + 499 verdünnt und magnetisch gerührt. 60 sec nach dem Eintauchen der Elektroden wird der Ausschlag auf einem Milliamperemeter gemessen. Der Stromfluß ist proportional der Fluorwasserstoffmenge. Der Gehalt an Fluorwasserstoff wird einer Eichkurve entnommen. Nach diesem Verfahren können 0,3—0,8% Fluorwasserstoffsäure mit ±0,05% Genauigkeit bestimmt werden. Stickstoffdioxydgehalte von 0—20% sind ohne Einfluß. Al, Fe, Ni, Cr, Mn, und Mg stören bei Konzentrationen bis zu 1% in der Originalsäure nicht. Kupfer kann bis zu 0,2%, Silicium bis zu 0,1% anwesend sein, während Silicofluorid als äquivalente Menge Fluorid erfaßt wird.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1085—1086 (1958). Southern Res. Inst., Birmingham, Ala. (USA). H. Zimmer

Zur maßanalytischen Bestimmung von Carbonsäuren und schwach basischen Stickstoffverbindungen in Petroleumprodukten verwendet I. Kukin[1] p-Naphtholbenzein bzw. Methylviolett als Indicatoren. Die Titrationen werden in nichtwäßriger Lösung durchgeführt. Eine bereits früher beschriebene Titriereinrichtung[2] ermöglicht die einwandfreie Endpunktsbestimmung auch bei dunkel gefärbten Petroleumproben. — *Arbeitsweise. Säuretitration.* Je nach der zu erwartenden Neutralisationszahl (in Klammern) werden 0,025 g (100—250), 0,065 g (35—100), 0,2 g (3,5—35), 2,0 g (0,35—3,5) bzw. 20,0 g (0,0—0,35) der zu untersuchenden Probe in den Titrierkolben[2] eingebracht und mit einem Gemisch aus Benzol und Isopropylalkohol (1:1) bis zur Marke (bei 120 ml) verdünnt. Dann gibt man 5 Tr. 0,1%ige methanolische p-Naphtholbenzeinlösung zu und titriert (Mikrobürette) unter ständigem Rühren (Magnetrührer) mit 0,03 n alkoholischer Natronlauge bis zum Farbumschlag des Indicators nach Grün. Die Maßlösung soll tropfenweise zugegeben werden. Die Ergebnisse zeigen gute Übereinstimmung mit den erwarteten Werten. — Zur Bestimmung der *basischen Stickstoffverbindungen* (Amine und pyridinähnliche Verbindungen) wird die Einwaage [0,05 g (für Neutralisationszahlen von 100—250), 0,2 g (20—100), 1,0 g (5—20,0), 5,0 g (1,0—5,0) bzw. 20,0 g (0,0—1,0)] mit einem Gemisch aus Benzol und Eisessig (1:1) auf 120 ml verdünnt

und nach Zugabe von 5 Tr. einer 0,25%igen Lösung von Methylviolett in Eisessig mit 0,08 n Perchlorsäure [siehe unten] bis zum Farbumschlag des Indicators titriert. Die erhaltenen Werte zeigen gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Vergleichstitrationen, die potentiometrisch[3] durchgeführt worden sind. — *Perchlorsäuremaßlösung.* Man versetzt 7 ml 72%ige Perchlorsäure mit 250 ml Eisessig, gibt 20 ml Essigsäureanhydrid zu, verdünnt mit Eisessig auf 1 l und läßt über Nacht stehen. Die erhaltene Lösung wird gegen Kaliumhydrogenphthalat eingestellt, indem man 50—70 mg dieses Reagenses unter Erhitzen in 50 ml Eisessig löst, abkühlt, 50 ml Benzol und 5 Tr. der Methylviolettlösung zugibt und mit der Perchlorsäurelösung bis zum Farbumschlag des Indicators titriert.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1114—1117 (1958). Gulf Res. & Develop. Co., Pittsburgh, Pa. (USA). — [2] KUKIN, I.: Analyt. Chemistry **29**, 461 (1957). — [3] FANALE, D. T., R. B. FRICIONI, D. W. HUTTON, R. E. SNYDER und R. O. CLARK: Twentieth Mid-Year Meeting, Division of Refining, American Petroleum Inst., May 10, 1955, St. Louis, Mo. K. MACHNER

Zur refraktometrischen Bestimmung von Schwefelkohlenstoff in Spindel-, Vaselin- und Industrieöl werden nach R. M. LEVIT und JA. Z. SOROKIN[1] zunächst Eichkurven für verschiedene Zimmertemperaturen (15—25° C) angefertigt, zu welchem Zweck 100—150 g Öl durch Wasserdampfdestillation vom CS_2 befreit und dann mit S-Pulver und H_2S gesättigt werden (gelöster S beeinflußt die Meßdaten merklich, H_2S nur unerheblich). In dem Öl werden hierauf steigende Mengen CS_2 (5—25%) gelöst, wonach man mit dem ABBE-Refraktometer den Brechungsindex bestimmt. Der Gehalt an CS_2 ergibt sich aus der Eichkurve (nach Vergleich der Prüf- mit den Standardproben) mit einem Fehler von 0,3—0,4% (absolut bei 0—30% CS_2), bzw. 0,5—0,6% (bei 0—20% CS_2), falls man eine vereinfachte Formel benutzt. Man kann sich auch mit der Eichkurve für eine einzige Temperatur begnügen, da der Temperaturkoeffizient des Brechungsindexes für das Öl konstant ist ($-0{,}00045$ Grad^{-1}). Nach demselben Verfahren kann auch der Gehalt an CS_2 im Roh-CS_2 bestimmt werden (Temperaturkoeffizient $-0{,}00079$), die Fehler betragen nur 0,1% (aus der Kurve) und 0,2% (nach der Formel); jedoch muß man rasch arbeiten, um CS_2-Verluste durch Verdampfen zu vermeiden. Eine Bestimmung dauert in beiden Fällen 3—5 min. Die Eichkurven verlaufen nur ganz leicht nach oben gekrümmt.

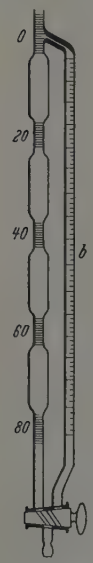


Abb. 1 Bürette nach ENYEDI u. KISS

[1] Zavodskaja Laborat. **24**, 45—48 (1958) [Russisch]. CS_2-Labor des Allunions forschungswiss. Inst. für künstl. Fasern. A. v. WILPERT

Zur Bestimmung kleiner Methanmengen im Synthesegas verwenden B. ENYEDI und A. S. KISS[1] einen modifizierten Orsat-Apparat. Nach Absorption der üblichen Bestandteile wird der Gasrest mittels Sauerstoffs an einer Winklerspirale verbrannt und die Kontraktion und Kohlendioxydmenge bestimmt. Die Verbrennungspipette ist mit einem Kühlmantel versehen. Um genauere Ergebnisse zu erzielen, wird eine enge kalibrierte Abzweigung (*b* in Abb. 1) an der Bürette angewendet, wodurch die Volumbestimmung auf 0,05 ml genau ausgeführt werden kann (vgl. Abb. 1).

[1] Magyar Kémikusok Lapja **13**, 112—113 (1958) [Ungarisch]. Borsodi Vegyikombinat. J. PLANK

In einer Fraktion von stark gespaltenem Gasöl (Destillationsbereich 209 bis 213° C) wiesen R. J. Gordon, R. J. Moore und C. E. Muller[1] mittels UV- und Massenspektrometrie *sechs aromatische Verbindungen* (Abb.2) nach. Durch chromatographische Trennung an H-41 Aluminiumoxyd mit Isopentan, Benzol und Methanol als Eluierungsmittel verfügte man über 10 Ölfraktionen mit verschiedenen Gehalten an festen Substanzen, die alle sowohl im Cary Spektralphotometer Modell 14 als auch im CEC Massenspektrometer 103-B mit heizbarem Einlaßteil analysiert

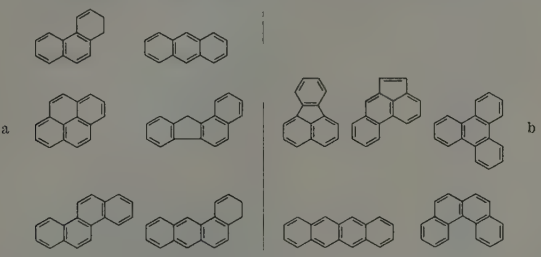


Abb.2. Drei- und vierkernige Kohlenwasserstoffe nach Gordon u. Mitarb.
a im Gasöl gefunden; b nicht gefunden

wurden. Die Verff. benutzten im UV die Spektralbereiche von 1900—4000 Å für die in Isooctan gelösten Ölfraktionen und von 2700—4000 Å für die festen Stoffe mit Benzol als Lösungsmittel. Massenspektren wurden von der Masse 75 an aufgenommen bei Elektronenenergien von 70 und 8 eV. Die Empfindlichkeit bei der Spannung von 8 V betrug etwa $^1/_5$—$^1/_{10}$ des normalen Wertes bei 70 V. — Vier Tabellen zeigen die mit 70 V- und 8 V-Elektronen erhaltenen Massenspektren und die im UV und massenspektrometrisch nachgewiesenen Anteile in einer festen und flüssigen Fraktion (vgl. Abb.1). Wegen der relativen Einfachheit der Verbindungen wurden die Gewichts-Prozente der einzelnen Komponenten grundsätzlich im UV mittels der „Artischocken-Technik" bestimmt und das Massenspektrometer vor allem zur qualitativen Analyse benutzt. Dies veranschaulicht eine Tabelle im Original, die auch deutlich die Vorzüge der massenspektrometrischen Analyse mit langsamen Elektronen zum Ausdruck bringt.

[1]Analyt. Chemistry **30**, 1221—1224 (1958). Shell Oil Co., Martinez, Calif. und Shell Develop. Co., Emeryville, Calif. (USA). F. Aulinger

Über eine neue Methode zur quantitativen Bestimmung der reduzierenden Zucker in Holzhydrolysaten und in Sulfitlaugen berichten I. Z. Emeljanova und T. A. Batrakova[1]. Die Zucker werden zunächst durch absteigende Papierchromatographie voneinander getrennt. Man arbeitet mit 12—14 Papierstreifen (3×45 cm) gleichzeitig bei 18—22° C. Auf 10 Streifen wird die zu untersuchende Lösung aufgebracht, auf den Streifen 11 kommt außer der Probe ein Zusatz von Glucose, auf Streifen 12 ein Zusatz von Xylose. Zur Messung der Lösungen dient eine im Original abgebildete, in 0,001 ml geteilte Mikropipette. Laufmittel ist die obere Schicht des Gemisches von Äthylacetat-Pyridin-Wasser (5:1:5). Nach einer Laufzeit von 24 Std werden 5 Streifen mit den Proben und Streifen 12 herausgenommen. Ein Probenstreifen und Streifen 12 werden mit einer Lösung aus 1,66 g Phthalsäure und 0,92 ml frisch destilliertem Anilin in 100 ml Äthanol entwickelt. Nach der 24stündigen Laufzeit sind Rhamnose und Xylose gut getrennt. Nach 50 Std werden die restlichen Streifen herausgenommen, und es werden wieder ein Probestreifen sowie

der Streifen 11 besprüht. Mit dem Anilinphthalat-Entwickler geben die Pentosen je nach Konzentration rosenrote bis dunkelrote, die Hexosen braungrüne und Rhamnose braune Färbungen. Für die quantitative Bestimmung eluiert man die aus dem Chromatogramm ausgeschnittenen Stellen mit den einzelnen Zuckern mittels Wassers, indem man das Wasser wie bei der absteigenden Chromatographie durch den Streifen sickern läßt und das Eluat direkt in dem Titriergefäß („Ebulliostat") auffängt. Die Titration erfolgt potentiometrisch in der Siedehitze mit alkalischer Kupferlösung (2 g $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ + 50 g Seignettesalz + 75 g Natriumhydroxyd + 0,08 g Kaliumhexacyanoferrat im Liter) als Maßflüssigkeit. Der Luftsauerstoff muß ausgeschlossen werden, was mit der in Abb. 1 wiedergegebenen Titrationseinrichtung in einfacher Weise erreicht wird. Die Lösung der Probe befindet sich in dem ‚Ebulliostat' (*2*), durch den Wasserdampf geleitet wird. Indicatorelektrode ist eine Platinmikroelektrode (*3*). Vergleichselektrode ist eine *Bleichlorid-Bleiamalgamelektrode* (*4*), bestehend aus 10%igem Bleiamalgam und gesättigter Bleichloridlösung, die noch 2% KCl enthält. Die Stromzuleitung besorgt ein Platinblech. Das Elektrodenpotential beträgt 440 bis 450 mV, gemessen gegen die gesätt. Kalomelelektrode. Die Mikrobürette (*1*) faßt 2 ml Lösung und ist in 0,001 ml geteilt. Sie enthält eine Zuckerlösung von bekanntem Gehalt (~ 0,02%ig). Zur Durchführung der Titration versetzt man das im Ebulliostat befindliche Eluat aus dem Chromatogramm mit 2 ml (oder einem Mehrfachen) der alkalischen Kupferlösung, stellt den Apparat zusammen, kocht 2 min und titriert dann mit der Zuckerlösung aus der Mikrobürette mit der Geschwindigkeit 0,005 ml/sec zurück, bis der Zeiger des Galvanometers von Null abweicht (Verbrauch b ml). Berechnung: Prozent Zucker in der zu untersuchenden Probe $= (T - ab)/c \cdot 10^4$ [$T = \mu$g Zucker, die der verwendeten Kupferlösung entsprechen (Titer); a = Konzentration der zur Titration verwendeten Zuckerlösung in Mikrogramm/Milliliter; b siehe oben; c = Volumen der Probelösung in Millilitern]. 10 bis 2500 μg Zucker können auf diese Weise in 10 min auf $\pm$ 2% genau bestimmt werden.

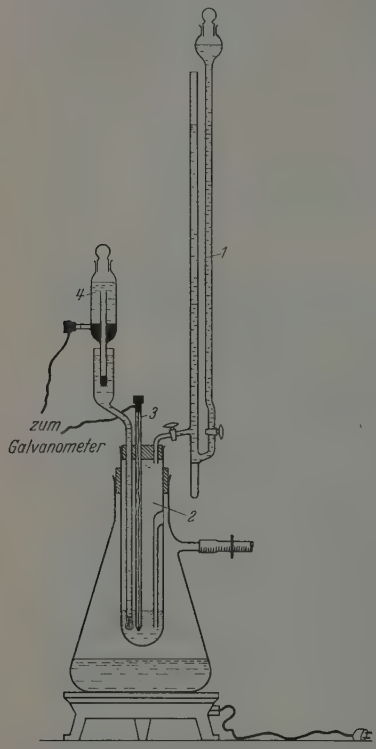


Abb. 1. Titrationseinrichtung zur Bestimmung reduzierender Zucker nach EMELJANOVA u. BATRAKOVA

[1] Ž. anal. Chim. **13**, 142—147 (1958) [Russisch]. (Mit engl. Zus.fass.) Forsch.-Inst. f. Hydrolyse und Sulfitspiritusindustrie, Leningrad. E. FÖRSTER

Über die Bestimmung des Methanolgehalts von Schwarzlaugen (Ablaugen des alkalischen Holzaufschlusses) berichten A. WACEK und J. SMITT-AMUNDSEN[1]. Es wird die Mikromethode von A. v. WACEK und F. ZEISLER[2] zur Bestimmung

kleinster Mengen niederer Alkohole angewendet. Methanol wird mit Nitrit zu Methylnitrit umgesetzt; dieses wird im N_2-Strom verflüchtigt und in angesäuerter Jodidlösung zersetzt. Das hierbei ausgeschiedene Jod wird mit Thiosulfat bestimmt. Anwesende Mercaptane werden in die entsprechenden Thionitrite übergeführt, die ebenfalls flüchtig sind. Sie werden aber in saurer Jodidlösung kaum verseift und stören die Bestimmung nicht. Lignin muß vorher ausgefällt werden, da es mit salpetriger Säure partiell Methylnitrit abspaltet. — *Arbeitsweise.* 3 g Schwarzlauge werden in einem eisgekühlten 100 ml-Erlenmeyer-Kolben mit einigen Tropfen 5%iger Schwefelsäure versetzt, wobei Lignin ausfällt. Der Kolbeninhalt wird über ein Hartfilter in einen 200 ml-Meßkolben filtriert, wo sich 1 oder 2 Plätzchen NaOH und etwas Phenolphthalein befinden. Es wird mit Wasser nachgewaschen und zur Marke aufgefüllt. 2 ml der Lösung werden dann der Bestimmung[2] zugeführt.

[1] Mh. Chem. **89**, 110—115 (1958). Techn. Hochsch. Graz (Österreich). — [2] Mikrochim. Acta (Wien) **1955**, 29; vgl. diese Z. **149**, 306 (1956). G. Kainz

Zur Mikrobestimmung der Feuchtigkeit in wärmeempfindlichem Material (wie Papier, Elektroisolierungen, Kunststoffen, biologischen Substanzen) wird ein Gerät (Modell MDA.2. Fa. Edwards Alto Vuoto, Milano) von E. Canetta[1] beschrieben (Abbildung im Original). Es gestattet die Erfassung von Feuchtigkeitsmengen von der Größenordnung von 10^{-6} g. Die gänzlich aus Hartglas bestehende Apparatur wird von einer Einlage aus Chrommetall gehalten und geschützt. Der im Vakuum (unterhalb 0,05 mm Hg) aus der Probe freigesetzte Wasserdampf wird in einer Kühlfalle zu Eis kondensiert. Man verschließt die Falle, trennt sie vom Pumpenaggregat, verdampft das Eis in einem bekannten Volumen und mißt nur die Druckzunahme mit einem auf Gramm Wasser geeichten Ölmanometer.

[1] Boll. chim. farmac. **97**, 274—276 (1958). Edwards Alto Vuoto S.p.A., Mailand (Italien). H. Freytag

Bei der Bestimmung von Stärke in Papier besteht die Hauptschwierigkeit in der sauberen Trennung der beiden Bestandteile. H. Feeser[1] löst die Stärke durch Abbau mit einem kohlenhydratarmen Pankreasamylasepräparat (Diaferman KL, Röhm & Haas, Darmstadt) heraus, hydrolysiert weiter mit heißer Salzsäure zu Glucose und bestimmt diese durch Oxydation mit Kaliumhexacyanoferrat(III) nach Hagedorn-Jensen. — *Arbeitsweise.* Bei einem Stärkegehalt von etwa 2,5% zerfasert man 0,6—1,0 g fein geschnitzeltes Papier, indem man es unter ständigem Rühren 0,5—1 Std mit 20 ml Wasser kocht (das verdampfte Wasser wird ersetzt), kühlt sodann auf 45° C ab, bringt den p_H-Wert mit Natronlauge auf 6,8, versetzt mit 1 ml täglich frisch bereiteter 10%iger Enzymlösung (in 10 g Diaferman KL langsam 100 ml Wasser von 45° C einrühren und filtrieren), hält unter Rühren 1 Std bei 45° C, gibt 1,5 ml Enzymlösung nach und läßt nochmals 1 Std einwirken. Hiernach saugt man von den Papierfasern ab, wäscht 2mal mit je 20 ml 50° C warmem und 2mal mit je 20 ml kochendem Wasser nach, prüft eine Faserprobe mit Jodlösung, ob praktisch alle Stärke herausgelöst ist (Färbung darf höchstens zart pastellblau sein, sonst Enzymbehandlung wiederholen), fügt zu dem mit dem Waschwasser vereinigten Filtrat 5,5 ml Salzsäure (D 1,19), kocht 1,5 Std unter Rückfluß, neutralisiert mit 30%iger Natronlauge und verdünnt auf 250 ml. Davon versetzt man 5 ml (mit 50—250 μg Glucose) mit 2 ml Cyanoferratlösung [1,65 g Kaliumhexacyanoferrat(III) und 10,6 g wasserfreies Natriumcarbonat im Liter], stellt 15 min in ein siedendes Wasserbad, kühlt ab, fügt 2 ml Zinksulfat-Kaliumjodidlösung (40 ml einer Lösung von 6,25 g Zinksulfat und 31,25 g Natriumchlorid in 100 ml vermischt mit 10 ml einer 12,5%igen Kaliumjodidlösung), 2 ml 3%ige

Essigsäure und 2 Tr. 1%ige Stärkelösung (in gesättigter Kochsalzlösung) hinzu und titriert das ausgeschiedene Jod mit 0,005 n Natriumthiosulfatlösung. Daneben setzt man einen Blindversuch mit Wasser statt Zuckerlösung an. Es empfiehlt sich, auch mit der Enzymlösung eine Blindbestimmung anzusetzen, um ihren etwaigen Kohlenhydratgehalt zu berücksichtigen. Wegen der Bildung von Reversionsprodukten bei der Hydrolyse mit Salzsäure liegt der Umrechnungsfaktor von Glucose auf Stärke nicht bei 0,90, sondern bei 0,93.

[1] Stärke **10**, 39—41 (1958). F. Neumann

Die quantitative Abtrennung größerer Glyceringehalte (15—100%) aus Gemischen von Polyalkoholen *(Äthylenglykol, 1,2-Propylenglykol, 1,3-Propylenglykol, 1,2,3,-Butantriol, 1,2,4,-Butantriol, 1,2,5-Pentantriol, 1,2,6-Hexantriol, Sorbit, Erythrit)* und ihre anschließende photometrische Bestimmung durch Perjodsäureoxydation und Umsetzung des entstehenden Formaldehyds mit Chromotropsäure gelingt nach einer von Ch. F. Smullin, L. Hartmann und R. S. Stetzler[1] mitgeteilten *Arbeitsvorschrift.* Von der Analysensubstanz werden je nach dem zu erwartenden Glyceringehalt 2,0 g (100—95%), 3,0 g (95—40%) oder 4,0 g (< 40%) unter Zusatz von wenig Wasser in Methanol zu genau 25 ml gelöst. Dann wird, je nach der Natur der Begleitstoffe, entweder absteigend auf Whatman-Papier Nr. 1 mit wassergesättigtem n-Butanol als Laufmittel oder aufsteigend mit wassergesättigtem sek.-Butanol chromatographiert, wobei auf jeden Startfleck 6 µl Analysenlösung aufgebracht werden (Laufzeit 16 Std). Vom vollentwickelten, im Luftstrom getrockneten Chromatogramm wird ein Leitstreifen abgetrennt, in welchem die Lage der Substanzflecken durch Besprühen mit ammoniakalischer Silbernitratlösung und anschließendes, 5—10 min dauerndes Erhitzen auf 105° C (Schwarzfärbung) ermittelt wird. Die entsprechenden, die Glycerinflecken enthaltenden Teile des Chromatogramms werden ausgeschnitten und 3- bis 4mal mit je 5—10 ml warmem, dest. Wasser eluiert. Die filtrierten, vereinigten Eluate werden in einem Meßkolben soweit verdünnt, daß 2 ml 15—40 µg Glycerin enthalten. Von dieser Lösung werden 2,0 ml in einem 50 ml-Reagensglas mit genau 1,0 ml einer 0,03 m Perjodsäurelösung in 0,25 m Schwefelsäure vermischt und 15 min stehengelassen. Dann gibt man genau 1,0 ml einer eingestellten, 0,3 n salzsauren 0,125 m Zinn(II)-chloridlösung hinzu (10,0 ml Zinn(II)-chlorid = 10,2 ml Perjodsäurelösung), schüttelt um und vermischt mit 5,0 ml Chromotropsäurelösung (0,500 g Chromotropsäure in 10 ml Wasser lösen und mit 15 m Schwefelsäure zu genau 250 ml verdünnen). Zur Farbentwicklung wird 30 min lang im siedenden Wasserbad erhitzt; nach Abkühlung überführt man die Lösung mit 8 m Schwefelsäure in einen 50 ml-Meßkolben, füllt mit 8 m Schwefelsäure zur Marke auf und photometriert bei 570 mµ gegen eine Blindlösung. Die zugehörige Eichkurve wird mit reinen, wäßrigen Glycerinlösungen aufgestellt. Der relative Bestimmungsfehler ist mit 0,3—1,6% angegeben.

[1] J. Amer. Oil. Chemists' Soc. **35**, 179—182 (1958). Atlas Powder Co., New Castle, Del. (USA). H. Hartkamp

Stickstoff in Nitrocellulose und Nitriersäure bestimmt T. Murakami[1] dadurch, daß er die Probe mit 20 g Eisen(II)-sulfat in 6—8 n Salzsäure kocht, das hierbei entwickelte Stickoxyd(NO) mit Argon weiterleitet, mit Natronlauge wäscht, mit Sauerstoff und Wasserstoffperoxyd zu Salpetersäure oxydiert und diese mit 0,1 n Natronlauge titriert. Eine Bestimmung dauert 30—40 min. Die Standardabweichung beträgt 0,02% N.

[1] Jap. Analyst **7**, 304—309 (1958) [Japanisch]. (Nach engl. Zus.fass. ref.) Kogakuin Univ. (Japan). F. Neumann

Spektralphotometrische Bestimmung von Parathion und p-Nitrophenol. Das Prinzip der von E. HJELT und A.-L. MUKULA[1] beschriebenen Bestimmungsmethode von Parathion (Diäthyl-p-nitrophenylphosphorothionat) beruht darauf, daß Parathion in wäßrig-alkalischer Lösung zu etwa 93% hydrolysiert und das gebildete p-Nitrophenol spektralphotometrisch im Bereich von 400—430 mμ gemessen wird. Von der gemessenen Absorption wird die Untergrundabsorption von einer benzolisch-wäßrig-alkalischen Lösung einer aliquoten Probe, bei der keine Hydrolyse eintritt, subtrahiert. Außerdem wird das UV-Spektrum der Probe in 94%igem Äthanol gemessen. p-Nitrophenol wird vor und nach der Hydrolyse papierchromatographisch identifiziert. — *Ausführung.* Die Parathionprobe wird in einem organischen Lösungsmittel gelöst und ein aliquoter Teil, enthaltend zwischen 20 und 200 μg, in das Reaktionsgefäß (Abb. 1) übergeführt. Die Lösung wird unter vermindertem Druck bei 50° C eingedampft. Zu dem Rückstand werden 2 ml 3,5 n Kalilauge zugefügt. Nach 30 sec in siedendem Wasserbad verschließt man den Hahn, erhitzt weitere 2 Std, läßt dann abkühlen und setzt 5 bis 20 ml (V_1) Benzol-Acetonmischung (1 + 4) zu. Die Mischung wird 1 min geschüttelt und 10 min zur Seite gestellt; danach wird die Alkalischicht entfernt. 4 ml der Benzol-Acetonschicht werden entnommen, mit 1 ml reinem Aceton gemischt und bei 420 mμ (400 bis 430 mμ) gegen Blindlösung photometriert (Extinktion E_A) (A). — Bestimmung der p-Nitrophenol- und der Untergrundabsorption: Man dampft eine gleiche aliquote Menge im Reaktionsgefäß ein, fügt

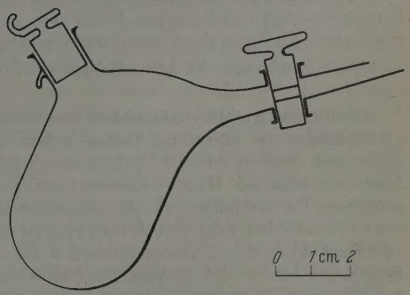


Abb. 1. Reaktionsgefäß zur Bestimmung von Parathion und p-Nitrophenol nach HJELT u. MUKALA

1—4 ml Benzol und dann 2 ml 3,5 n Kalilauge zu ud erhitzt im Wasserbad 2 Std am Rückfluß. Nach Abkühlen und Schütteln mit 4—16 ml Aceton werden die Schichten getrennt, 4 ml der Benzol-Acetonschicht werden mit 1 ml Aceton verdünnt und die Extinktion E_B wird innerhalb von 3 Std bei 420 mμ gegen die Blindlösung gemessen (B). — Zubereitung der Kontrollösung: Eine gleiche aliquote Menge wird zur Trockne eingedampft und der Rückstand in 5—20 ml (V_2) 94%igem Äthanol gelöst. Die Extinktion E_C wird bei 280 mμ gegen 94%iges Äthanol gemessen. — Zubereitung der Blindlösung: Man schüttelt 10 ml Benzol-Acetonlösung (1 + 4) mit 2 ml 3,5 n Kalilauge, verdünnt 4 ml der Benzol-Acetonschicht mit 1 ml Aceton und mißt die Absorption innerhalb von 24 Std. — Berechnungen. Die molaren Extinktionskoeffizienten für eine Konzentration von 1 μg je ml betragen für p-Nitrophenol in den Lösungen A und B bei 420 mμ $e_N = 4{,}166$, für p-Nitrophenol in Äthanol bei 280 mμ $e_N = 0{,}0303$, für Parathion in Äthanol bei 280 mμ $e_P = 0{,}0324$. Die Menge Parathion im aliquoten Teil ist $16{,}8\ V_1(E_A - E_B)\mu$g. Die entsprechende Extinktion bei 280 mμ ist: $E_P = 0{,}545\ E_B V_1/V_2$. Die Menge p-Nitrophenol im aliquoten Teil ist $7{,}54\ V_1 E_B \mu$g. Die entsprechende Extinktion bei 280 mμ ist: $E_N = 0{,}22\,7 E_B V_1/V_2$. Wenn $E_P + E_N = E_C$ ist, sind die Mengen sowohl von Parathion und p-Nitrophenol bestätigt. Ist die Summe kleiner als E_C, kann die Menge an p-Nitrophenol bestimmt werden, die sich durch Hydrolyse gebildet hat. — *Papierchromatographischer Nachweis von p-Nitrophenol:* Die hydrolysierten und nichthydrolysierten Lösungen werden mit einer an NH_3 gesättigten Mischung von Isobutyl- und Isoamylalkohol (1 + 1) bei 23° C mittels der aufsteigenden Methode chromatographiert. Der

R_f-Wert für p-Nitrophenol ist 0,48. Die Sichtbarmachung der Flecken erfolgt durch Besprühen mit Ammoniak oder Alkali.

[1] Analyst **83**, 283—290 (1958). Univ. Helsinki (Finnland). R. Fresenius

Über die Anwendungsmöglichkeiten von Spektralphotometern im sichtbaren und UV-Bereich in der Fettindustrie berichtet J. P. Wolff[1] in einer ausführlichen zusammenfassenden Darstellung. Mitgeteilt werden die Beurteilung von Rohfetten aus dem Absorptionsspektrum von 400—700 mμ, die photometrische Bestimmung von *Metallspuren* und *Phosphor*, die direkte Bestimmung von *Cholesterin* und *Lanosterin nebeneinander in Kosmetica*, von *Carotin* und *Gossypol mit p-Anisidin*, von *Vitamin A*, der Nachweis von *Chlorophyll* neben Verfälschungen und die Bestimmung von *Antioxydantien*. Bei den Antioxydantien wird die UV-spektralphotometrische Bestimmung von *Butylhydroxylanisol* nach dem bekannten Verfahren der Zwei-Komponentensysteme näher behandelt. Weiterhin enthält die Arbeit Hinweise zum *Nachweis von Doppelbindungen, konjugierten Doppelbindungen, behandelten* und *unbehandelten Fetten* und eine Studie über einen spektralphotometrischen *Nachweis der Oxydationsfähigkeit von Speiseölen.*

[1] Chim. analytique **40**, 159—166 (1958). École Sup. d'Appl. des Corps gras. H. Specker

Mit der spektralphotometrischen Bestimmung von geringen Mengen Carbonylverbindungen in oxydierten Fetten befaßt sich F. H. Lohman[1]. Die Carbonylverbindungen werden mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin kondensiert. Das entstandene Hydrazon wird mit Hexan extrahiert und die Extinktion der Lösung bei 340 mμ gemessen. Die Extinktion der Hydrazonlösung ist von Verbindung zu Verbindung etwas verschieden, folgt jedoch bis 25 μg/ml dem Beerschen Gesetz. Die Hydrazone von Formaldehyd und Crotonaldehyd weisen bei 340 mμ eine wesentlich geringere Extinktion auf. — *Arbeitsweise.* Die Probe (Sonnenblumen- oder Baumwollöl) wird mit Mineralöl so verdünnt, daß sie je Milliliter etwa 1 mg Aldehyd oder Keton enthält. Sodann versetzt man in einem 50 ml-Meßkolben 10 ml 2,4-Dinitrophenylhydrazinlösung (1 mg 2,4-Dinitrophenylhydrazin/ml Äthanol) mit 5 ml Hexan und einem Tropfen konz. Salzsäure und fügt 0,25—0,50 g Probelösung hinzu. Das Gemisch wird 1 Std auf 50° C erhitzt und dann in einen Scheidetrichter, der 15 ml Methanol und 10 ml 1%ige Natriumhydrogencarbonatlösung enthält, übergeführt. Man gibt 10 ml Hexan dazu, schüttelt durch und trennt die Phasen. Die Hexanphase wird in einem 150 ml-Becher gebracht. Die Alkohol- Wasser-Phase wird noch 4mal mit je 15 ml Hexan ausgeschüttelt. Die vereinigten Hexanextrakte werden mit wenig Natriumsulfat getrocknet, in einen 100 ml-Meßkolben übergeführt und nach Auffüllen zur Marke bei 340 mμ photometriert. Vom gefundenen Wert ist der Leerwert des Reagenses abzuziehen.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 972—974 (1958). Miami Valley Labs., Procter & Gamble Co., Cincinnati, Ohio (USA). G. Kainz

Die Analyse von Lippenstiften wird von M. E. Pietrak und S. H. Newburger[1] mit Hilfe der Säulenchromatographie durchgeführt. Das Schema zur Isolierung der einzelnen Lippenstiftfraktionen wird wie folgt skizziert: Man behandelt den Lippenstift mit Trichloräthylen und Aceton und filtriert. Im Rückstand verbleiben die *Lacke* und *Füllstoffe*, das Filtrat enthält alle in Trichloräthylen und Aceton löslichen Bestandteile *(Kohlenwasserstoffe, Ricinusöl* bzw. *Oleylalkohol, Wachse, Farbstoffe* und *Polyäthylenglykole)*. Man verdampft das Filtrat zur Trockne, löst den Eindampfrückstand in n-Heptan und filtriert die Lösung durch eine Austauschersäule, die mit silanimprägniertem Celite bepackt ist. Nacheinander werden dann *Fluoresceinfarbstoffe* und Polyäthylenglykole mit 50%igem Alkohol, Ricinusöl

bzw. Oleylakohol und öllösliche Farbstoffe mit 95%iger Essigsäure und Kohlenwasserstoffe und Wachse mit Chloroform eluiert. Wegen Einzelheiten in der Durchführung der Analyse kann auf die ausführliche Beschreibung in der Originalarbeit verwiesen werden.

[1] J. Assoc. off. agric. Chemists **41**, 435—440 (1958). Div. Cosmetics, Food a. Drug Admin., Washington (USA). K. MACHNER

Bezüglich der Untersuchung von Zahnpflegemitteln[1] weist G. MYLIUS[2] erneut darauf hin, daß die als „schäumend" oder „leicht schäumend" deklarierten Kosmetika mit Hilfe ihrer Schaumkraftzahl geprüft werden können, wobei aber zur Klassifizierung ihres Schaumvermögens die Bildung des „Bürstenschaumes" heranzuziehen ist.

[1] Vgl. diese Z. **160**, 80 (1958). — [2] Pharmazie **13**, 348 (1958). K. SÖLLNER

Die Analyse der nichtflüchtigen Säuren im Zigarettenrauch mit Hilfe der Gaschromatographie ihrer Methylester beschreiben L. D. QUIN und M. E. HOBBS[1]. Der mittels einer automatischen Rauchanlage erhaltene Zigarettenrauch wird in 6 mit Trockeneis/Äthanol gekühlten Fallen aufgefangen. Die Fallen werden mit 50 ml Äther und dann mit 5×20 ml 0,5%iger Natronlauge ausgespült. Der Äther wird mit den Natronlauge-Waschlösungen extrahiert und dann die vereinigten Natronlaugelösungen 3mal mit je 50 ml Äther ausgeschüttelt. Aus diesen Lösungen der Natriumsalze der Säuren werden nach *Verfahren A* die Säuren durch Bindung an Dowex-1 (Carbonatform, Säule 2×20 cm) und Elution mit 400 ml 1,5 n Ammoniumcarbonatlösung gewonnen[2]. Überschüssiges Ammoniumcarbonat wird durch Behandlung mit Dowex-50 (H-Form) entfernt und die flüchtigen Säuren werden durch Destillation im Vakuum bei 25—30° C vertrieben. Unter Zusatz von 50 ml Benzol wird dann eingedampft und der Rückstand in 50 ml Methanol-Äther (1:1) aufgenommen. — Nach *Verfahren B* werden die Lösungen der Natriumsalze im Vakuum zur Trockne gedampft (20—30 Torr, 25—30° C), der Rückstand 2mal in 300 ml Wasser aufgenommen und wieder zur Trockne gedampft. Zur Abtrennung von schwächeren Säuren als Essigsäure wird der zuletzt erhaltene Trockenrückstand in 50 ml 4%iger Essigsäure aufgenommen, 5mal mit je 50 ml Diäthyläther ausgeschüttelt, die wäßrige Lösung im Vakuum wiederum zur Trockne gedampft und der Rückstand durch Zugabe von 50 ml Benzol und Abdestillieren weiter getrocknet. Danach wird in 100 ml salzsäurehaltigem Methanol-Äther (1:1) (enthaltend 30 mMol Salzsäuregas) aufgenommen, vom Ungelösten abfiltriert, mit 10 ml Methanol nachgewaschen, das Filtrat im Vakuum auf 10 ml eingeengt und mit Methanol-Äther auf 50 ml aufgefüllt. — Die nach A oder B gewonnenen Säurelösungen werden bei 0° C mit überschüssigem Diazomethan (0,03—0,05 Mol) in Äther 2 Std behandelt, nach Abdampfen des Diazomethans wird auf ein bestimmtes Volumen (Gehalt einige Milligramme Methylester je Milliliter Lösung) aufgefüllt und hiervon werden 20—40 μl in den Gaschromatographen geimpft. Als Säulen werden *2—3 m lange*, 6 mm starke Glas- oder Kupferrohre benutzt. Je 1 Gew.-Teil der flüssigen Phase wird auf 3 Teile Kieselgur (Celite 545, 60—100 mesh) oder Schamottemehl (C_{22}-fire-brick, 30—60 mesh) aufgebracht. *Methylglykolat* und *Methyllactat* werden z. B. an Polyäthylenglykol (Carbowax 4000) auf Celite bei 123° C und einem Trägergasdurchfluß von 13 ml He/min) getrennt, *Methylester bis zu Siedepunkten von 193° C*, z. B. an Didecylphthalat auf Kieselgur bei 146° C und einem Trägergasdurchfluß von 11 ml He/min und *Methylester bis zum Siedepunkt von 282° C*, z. B. an Flexol R-2H (Polyester) auf Schamottemehl 1:5 bei 192° C und einem Durchfluß von 8 ml He/min. — Einige Anhaltspunkte für die quantitative Analyse der Methylester schwerflüchtiger Säuren sind angegeben. — Im Tabak-

rauch sind so aufgefunden worden: *Milchsäure, Glykolsäure, Bernsteinsäure, Malonsäure, Furan-3-carbonsäure, Äpfelsäure, Phthalsäure, Oxalsäure, Lävulinsäure, Glutarsäure* und *Adipinsäure*.

[1] Analyt. Chemistry **30**, 1400—1405 (1958). Duke Univ. Durham, N. C. (USA). — [2] Resnik, F. E., L. A. Lee u. W. A. Powell: Analyt. Chemistry **27**, 928 (1955); vgl. diese Z. **153**, 375 (1956). E. Bayer

Squalen, das sich in einigen Pflanzenölen befindet, wurde von B. L. van Duuren und F. L. Schmitt[1] im *Zigarettenrauchkondensat* nachgewiesen. Nach automatischer Verrauchung wurde die neutrale Fraktion von Zigarettenteer mit aktiviertem Aluminium chromatographiert. Nach Elution mit Hentriacontan, Petroläther und nochmaliger Chromatographie wurde ein hellgelbes Öl erhalten, das in 5%iger Chloroformlösung das Infrarotspektrum des Squalens zeigte. Bei Prüfung des Ultraviolettspektrums zeigten sich aber Unterschiede. Die weitere Erforschung brachte das Ergebnis, daß neben Squalen noch aus dem Hexahydrochlorid zurückgebildetes („regenerated") Squalen vorhanden war. Der Gehalt an Squalen im Zigarettenteer wurde mit 0,35% bestimmt, d. h. in einer Zigarette sind etwa 0,8 μg enthalten.

[1] Chem. and Ind. **1958**, 1006—1007. Univ. Bellevue Med. Centre, New York (USA). B. Rossmann

Zum quantitativen Nachweis von Alginsäure im Seetang wendet S. Okimasu[1] eine bereits zur Bestimmung von Pektin[2] entwickelte Methode der Kolloidtitration an, bei der sich positiv geladene polymere Ionen mit negativ geladenen Ionen in verdünnten Lösungen bei einem bestimmten p_H-Wert in stöchiometrischem Verhältnis umsetzen. — *Ausführung.* Eine Menge von 1—2 g fein geschnittenem, trockenem Seetang wird genau gewogen und — gegebenenfalls mehrmals — bei Zimmertemperatur 1 Std mit 50 ml 0,1 n Chlorlösung übergossen und stehen gelassen. Nach vollendeter Bleichung wird das Chlor durch Waschen mit Wasser entfernt. Die Extraktion der Alginsäure erfolgt durch Behandlung des gebleichten Materials mit der 125fachen Menge 1%iger Natriumcarbonatlösung unter Erwärmen auf 80° C und ständigem Rühren. Der Extrakt wird filtriert und verschiedene Male mit heißem Wasser gewaschen; das durchsichtige Filtrat füllt man mit Wasser zu 250 oder 500 ml auf. Hat die Prüfung einer kleinen Extraktmenge die Anwesenheit von Protein ergeben, so verfährt man wie folgt: In ein Erlenmeyer-Kölbchen gibt man 5 ml des Extraktes, neutralisiert mit 0,05 n oder 0,2 n Salzsäure, fügt 5 ml einer Salzsäure-Kaliumchlorid-Pufferlösung (p_H 1,8) und 2 ml einer Lösung von 0,3 g Pepsin in 100 g Salzsäure-Kaliumchlorid-Pufferlösung (p_H 1,8) hinzu, schüttelt und bewahrt die Mischung je nach der Wirksamkeit des verwendeten Pepsins etwa 20 Std bei 40° C auf. Danach neutralisiert man mit verd. Ammoniak und versetzt mit 20 ml dest. Wasser, 10 ml einer 0,005 n Lösung von N-trimethyliertem Glykol Chitosan (Molgewicht 383,6) und 2 Tr. 0,1%iger Toluidinblaulösung. Nach kurzem Durchschütteln und Stehenlassen der Mischung während einiger Minuten läßt man aus einer Halbmikrobürette solange 0,0025 n Kaliumpolyvinylsulfonatlösung (Molgewicht 165,4)[3] hinzufließen, bis die blaue Farbe des Indicators rötlichpurpurn erscheint. Dieser Farbumschlag ist besonders leicht im Licht einer Wolframpunktlampe zu erkennen. Der Endpunkt der Titration, bei dem der p_H-Wert der Titrationsflüssigkeit 7—8 betragen soll, wird ferner durch das plötzliche Ausfällen des Reaktionsproduktes angezeigt. Eine Leerwertbestimmung mit 5 ml dest. Wasser an Stelle von 5 ml Extrakt ist durchzuführen. Der Gehalt an Alginsäure wird aus dem Mittel mehrerer Titrationen unter Abzug des Leerwertes errechnet.

[1] Bull. agric. chem. Soc. Japan **22**, 63—68 (1958). Women's College. Hiroshima (Japan). — [2] Okimasu, S.: Bull. agric. chem. Soc. Japan **20**, 29, 49 (1956); vgl. diese Z. **165**, 217 (1959). — [3] Bezugsquelle: Seiko Chemical Drugs Co. (Japan). B. Schühlein